Journal für praktische Chemie

N. F. Band 151, Heft 6—8 **18. Oktober 1938**

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

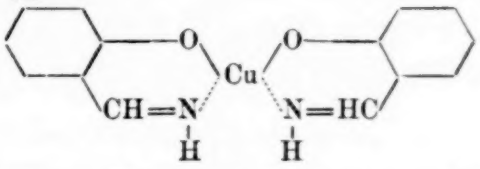
Innere Komplexsalze hydroxylierter Säureamide

(Zur Theorie der Biuretreaktion I)

Von **Paul Pfeiffer** und **Heinrich Glaser**

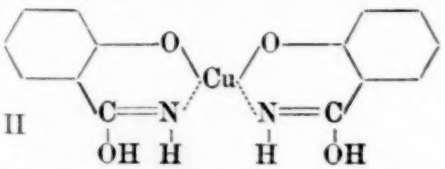
(Eingegangen am 12. August 1938)

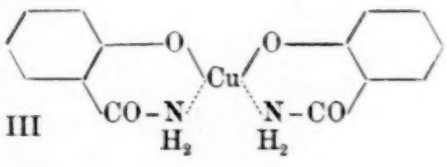
Im Bonner Chemischen Institut sind in den letzten Jahren zahlreiche innere Komplexsalze dargestellt worden[1]), die sich auf den Grundtypus

I 

zurückführen lassen. In dieser Verbindung können die beiden Benzolkerne substituiert oder auch durch Naphthalinkerne ersetzt sein; vor allem können die CH- und NH-Gruppen alkyliert bzw. aryliert sein. Auch sind in vielen dieser Verbindungen die N-Atome durch Kohlenstoffbrücken miteinander verknüpft.

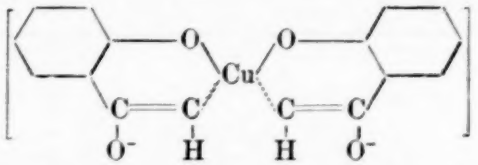
Es lag nun der Gedanke nahe, Komplexsalze darzustellen, die sich vom Grundtypus I durch Ersatz der H-Atome der CH-Gruppen durch Hydroxyle ableiten, die also der Grundformel II entsprechen, die in tautomerer Schreibweise auch nach III formuliert werden können:

II 

III 

[1]) Z. B. P. Pfeiffer, Th. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl u. H. Thielert, J. prakt. Chem. [2] **149**, 217 (1937).

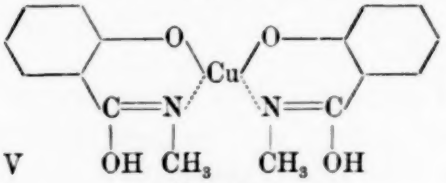
Von diesen säureartigen Verbindungen sollten sich tieffarbige Alkalisalze der Formel IV ableiten:

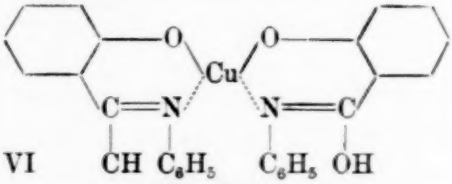
IV 

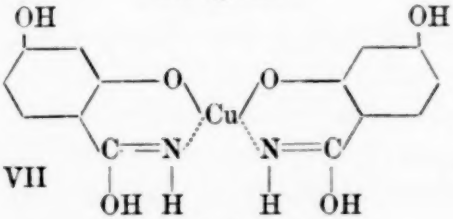
Wie aus dem folgenden hervorgeht, haben sich solche Komplexsalze mit negativem kupferhaltigem Komplexion in der Tat darstellen lassen. Sie zeigen konstitutionelle Beziehungen zu den Kupferalkaliverbindungen des Biurets und verwandter Substanzen.

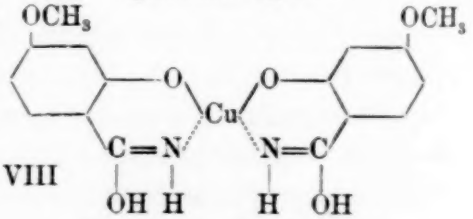
Die recht einfach gebauten Kupferkomplexsalze des Typus II bzw. III werden dadurch erhalten, daß man zu einer Lösung eines o-Oxysäureamids in Methylalkohol eine methylalkoholische Lösung von Tetramminkupferacetat gibt, oder aber dadurch, daß man eine Lösung des o-Oxysäureamids in verd. wäßrigem Alkali mit einer wäßrigen Lösung von Kupferacetat versetzt.

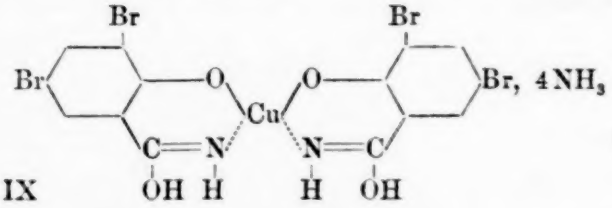
Wir haben außer dem Salz II selbst, das schon bekannt war[1]), die folgenden Salze der Reihe näher untersucht:

V 
olivgrün

VI 
gelblich-grün

VII 
dunkelgrün

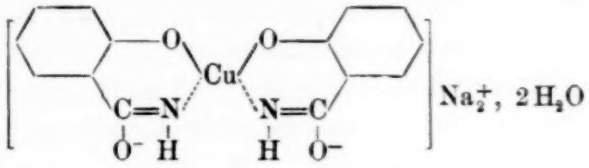
VIII 
hellgrün (als Hydrat)

IX 
olivgrün (ohne NH_3 braun)

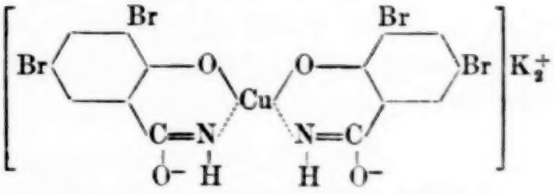
[1]) H. Limpricht, Liebigs Ann. Chem. **98**, 260 (1856).

Wie die Farbenangaben zeigen, sind sie sämtlich grün bis braun gefärbt. Ihre Stabilität ist nicht besonders groß. Schon bei längerem Erhitzen ihrer Lösungen in Methylalkohol oder Pyridin werden sie zersetzt. Besonders charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Alkali. Versetzt man sie mit methylalkoholischer Natron- oder Kalilauge, so entstehen meist schöne, blaustichig-violette Lösungen. Nur die Kupfersalze des Salicylsäure-methylamids und des Salicylsäure-anilids werden durch die alkoholischen Laugen sofort unter Abscheidung von Kupferhydroxyd zerstört. Es ist nicht leicht, aus den violetten Lösungen die in ihnen enthaltenen Kupfer-alkali-komplexsalze in reiner Form zu isolieren. Doch erreichten wir nach längeren Vorarbeiten wenigstens in drei Fällen unser Ziel. Man geht entweder so vor, daß man die Kupfersalze mit einem geringen Überschuß an methylalkoholischem Kali umsetzt und dann die filtrierten violetten Lösungen langsam i. V. eindunsten läßt, oder aber so, daß man zur methylalkoholischen Lösung von Oxysäureamid und Kupferacetat einen geringen Überschuß an Natrium- oder Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung gibt, filtriert und die Reaktionsflüssigkeit ins Vakuum stellt. Die genauen Reaktionsbedingungen müssen in jedem einzelnen Fall besonders ausprobiert werden.

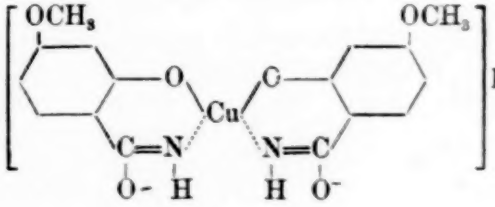
Die folgenden drei Salze, die auch in krystallisiertem Zustand tief violett gefärbt sind, ließen sich in reinem Zustand darstellen.

X 

Na_2^+, $2H_2O$

XI 

K_2^+

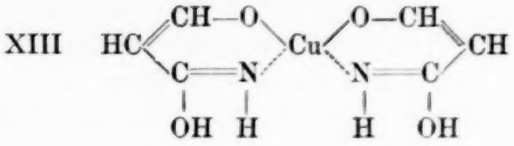
XII 

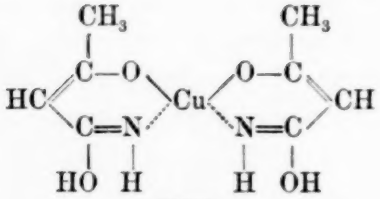
K_2^+, $4H_2O$

Sie werden beim Liegen an der Luft durch den Einfluß der Luftfeuchtigkeit und des Kohlendioxyds allmählich zersetzt; besonders schnell erfolgt die Zersetzung, wenn sie alkoholfeucht sind. Wasser hydrolysiert die Salze sofort unter Bildung von Kupferhydroxyd. Am stabilsten ist die Verbindung XI, die sich vom Dibromsalicylsäureamid ableitet.

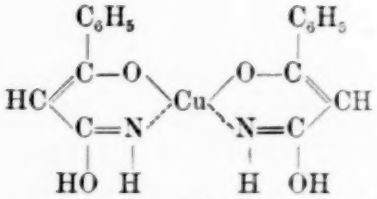
Denken wir uns nun in der Verbindung II die Benzolringe durch einfache Äthylengruppen ersetzt, so kommen wir zur Verbindung XIII, deren Derivate XIV und XV leicht aus

XIII





XIV

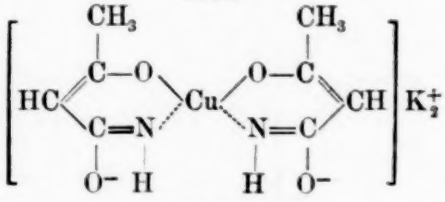


XV

Acetessigsäureamid bzw. Benzoylessigsäureamid zugänglich sind. Sie krystallisieren aus Pyridin in leuchtend grünen Krystallen, die 4 Moleküle Pyridin enthalten.

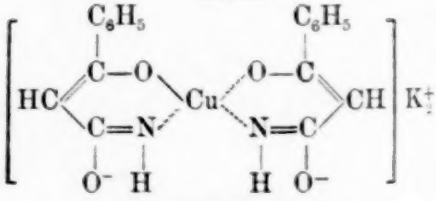
Von diesen Kupferkomplexsalzen leiten sich, ebenso wie von denen der Salicylsäureamidreihe, blaue Alkalisalze ab. So löst sich Acetessigsäureamid-kupfer in methylalkoholischem Kali mit blauvioletter Farbe, während das Benzoylessigsäureamid-kupfer unter den gleichen Bedingungen eine grünstichig-blaue Lösung gibt. Es gelang aber leider nicht, die blauen Salze in reiner Form zu isolieren. Sie sind allzu leicht zersetzlich. Zweifellos müssen wir ihnen die Formeln XVI und XVII zuerteilen.

XVI



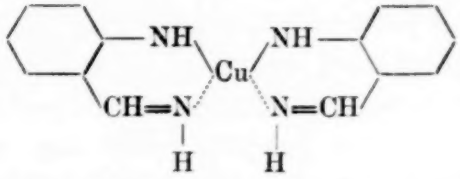
blauviolett

XVII

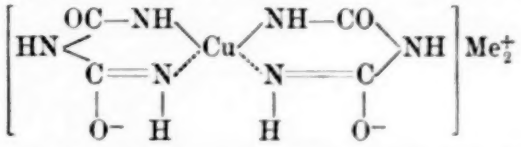


grünstichig-blau

Ausgehend von diesen Ergebnissen kommen wir leicht zu einer zweckmäßigen Formulierung der roten Biuretkupfer-alkalisalze, zumal dann, wenn wir die in einer der früheren Mitteilungen[1]) beschriebenen Komplexsalze des Typus XVIII hinzuziehen:

XVIII 

Die roten Biuretverbindungen schließen sich dann aufs engste unseren Komplexsalzen an, wenn wir ihnen die Formel XIX

XIX 

geben, nach der das Kupferatom wie in der Verbindung XVIII zwei NH_2-Gruppen substituiert und gleichzeitig nebenvalenzartig an die Stickstoffatome zweier Imingruppen gebunden ist. Die beiden jonoiden Kaliumatome gehören — wie in den Verbindungen XVI und XVII — valenzmäßig zu zwei negativ geladenen Sauerstoffatomen, die sich in den gleichen Imingruppen befinden.

Diese Formulierung der Biuret-kupfer-alkalisalze erklärt alle Eigenschaften dieser Verbindungen aufs beste. Auch läßt sie sich ohne weiteres auf die analogen Komplexsalze des Malonsäureamids und des Oxamids, wie auch auf die der Polypeptide und Eiweißsubstanzen übertragen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Versuchsteil

A. Kupferkomplexsalze von o- bzw. α-Oxysäuren

1. Salicylsäureamid-kupfer

Die Darstellung des Salicylsäureamids erfolgte nach R. Anschütz[2]). Feine verfilzte Nädelchen vom Schmp. 138°.

Zur Darstellung des Kupfersalzes löst man 2,8 g Salicylsäureamid in 10 ccm 2 n-Natronlauge, filtriert, verdünnt mit

[1]) P. Pfeiffer u. Mitarb., a. a. O.

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1886 (1919).

20 ccm Wasser und gibt eine Lösung von 2 g Kupferacetat in 50 ccm Wasser hinzu. Es bildet sich sofort ein olivgrüner Niederschlag, der nach einigem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Das so erhaltene Rohprodukt besteht aus mikroskopisch kleinen Nädelchen[1], die sich aus Pyridin, in welchem das Salz sehr leicht löslich ist, umkrystallisieren lassen. Das reine Komplexsalz bildet ein dunkelgrünes, krystallinisches Pulver von wechselndem Pyridingehalt. Beim Erhitzen wird das angelagerte Pyridin abgegeben.

Analyse des pyridinfreien Produktes

0,1462 g Subst.: 0,0348 g CuO.

$C_{14}H_{22}O_4N_2Cu$ Ber. Cu 18,94 Gef. Cu 19,16

2. N-Methyl-salicylsäureamid-kupfer

Das Methylamid der Salicylsäure wurde nach der Vorschrift von J. Mc Connan und M. E. Marples[2] dargestellt. Schuppige oder nadelförmige Krystalle vom Schmp. 89°. Man löst 0,5 g des Amids in 3 ccm 2 n-Natronlauge, filtriert, verdünnt mit 10 ccm Wasser und gibt eine Lösung von 0,26 g Kupferacetat in 20 ccm Wasser hinzu. Es bildet sich sofort ein olivgrüner, aus mikroskopisch kleinen Nädelchen bestehender Niederschlag, der nach einigem Stehen abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Das Salz wird durch kochendes Wasser sowie durch heißen Methylalkohol zersetzt. In der Kälte löst es sich etwas in Methylalkohol. Aus der methylalkoholischen Lösung wird es beim Eindampfen i. V. bei gewöhnlicher Temperatur in schönen, dunkel-olivgrün gefärbten Nädelchen zurückerhalten.

0,1323, 0,2589 g Subst.: 0,0284, 0,0555 g CuO. — 14,350 mg Subst.: 0,953 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2Cu$	Ber. Cu 17,48	N 7,70
	Gef. „ 17,15, 17,14	„ 7,62

Der Versuch, ein Kaliumkomplexsalz des Kupfersalzes darzustellen, scheiterte an der Tatsache, daß die Substanz durch Lauge vollständig unter Abscheidung von Kupferhydroxyd zersetzt wird.

---

[1] Vgl. hierzu H. Limpricht, Liebigs Ann. Chem. **98**, 260 (1856).

[2] J. Amer. chem. Soc. **91**, 194 (1907).

Es gelang ebenfalls nicht, ein Kupfersalz des N-Dimethylsalicylsäureamids in reinem Zustand zu gewinnen. Es wurden nur braune, amorphe Massen erhalten, die sich in Kalilauge mit violettstichig-roter Farbe lösten.

3. Salicylsäureanilid-kupfer

Salicylsäureanilid wird am besten nach der Vorschrift von H. Kupferberg[1]) dargestellt. Kleine, farblose Prismen vom Schmp. 132°. Man löst 2,23 g Salicylsäureanilid in 50 ccm Wasser, welches 0,7 g Kaliumhydroxyd gelöst enthält, filtriert und gibt zum Filtrat eine Lösung von 1 g Kupferacetat in 50 ccm Wasser. Es bildet sich sofort ein heller, ziemlich voluminöser, gelbgrüner Niederschlag, der nach einigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und auf Ton getrocknet wird. In trocknem Zustand bildet das Kupfersalz ein gelblichgrünes Pulver, das keine Krystallform erkennen läßt. Durch heißes Wasser, wie auch durch heißen Methylalkohol wird die Substanz zersetzt. Analysiert wurde eine Salzprobe, die gründlich mit Methylalkohol gewaschen war.

0,2049 g Subst.: 0,0336 g CuO. — 7,264 mg Subst.: 0,365 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{26}H_{20}O_4N_2Cu$ Ber. Cu 13,04 N 5,74 Gef. Cu 13,10 N 5,75

Es ließ sich kein Kaliumsalz des Kupferkomplexes darstellen, da die Substanz durch Kaliumhydroxyd völlig zersetzt wird.

4. 3,5-Dibrom-salicylsäureamid-kupfer

Das 3,5-Dibrom-salicylsäureamid wurde nach dem Verfahren von A. Spilker[2]) durch Einwirkung von Brom auf Salicylsäureamid erhalten. Äußerst feine, sehr biegsame Nadeln, die bei 183° u. Zers. schmelzen.

Darstellung 1. Man gibt zu einer Lösung von 1,2 g Dibrom-salicylsäureamid in 40 ccm Methylalkohol eine wäßrige Lösung von 0,4 g Kupferacetat in 20 ccm Wasser. Aus der zunächst gelbgrünen Lösung scheidet sich in ganz kurzer Zeit ein brauner Niederschlag ab, der nach einiger Zeit abfiltriert,

[1]) J. prakt. Chem. [2] **16**, 442 (1877).
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2769 (1889).

gut mit Methylalkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Das so erhaltene Salz ist wahrscheinlich amorph; sein Zersetzungspunkt liegt bei 217—218°.

Darstellung 2. Man gibt zu einer Lösung von 1,2 g Dibromsalicylsäureamid in 40 ccm Methylalkohol eine Aufschlämmung von 0,4 g Tetrammin-kupfer-acetat in 40 ccm Methylalkohol. Dann schüttelt man so lange, bis alles in Lösung gegangen ist, filtriert und gibt das Filtrat in eine geschlossene Flasche. Über Nacht scheidet sich an den Wänden des Gefäßes ein mikrokrystalliner, olivgrüner Niederschlag aus, der einen Stich ins bräunliche zeigt. Dieses Salz ist ammoniakhaltig und geht beim Liegen an der Luft in einigen Tagen in das rotbraune, unter 1. beschriebene Salz über, wobei die krystalline Struktur verloren geht. Beim Erwärmen tritt die Ammoniakabgabe sehr schnell ein.

Analyse des i. V. bei 130° getrockneten Salzes

0,1816, 0,2576 g Subst.: 0,0170, 0,0241 g Cu[1]). — 9,952 mg Subst.: 0,385 ccm N (25°, 756,5 mm).

$C_{14}H_8O_4N_2Br_4Cu$ Ber. Cu 9,76 N 4,30 Gef. Cu 9,36, 9,36 N 4,41

Analyse des olivgrünen, ammoniakalischen Salzes

0,8510 g Subst. gaben beim Erhitzen auf 130° bei 20 mm Druck einen Gewichtsverlust von 0,0818 g.

$C_{14}H_8O_4N_2Br_4Cu, 4NH_3$ Ber. NH_3 9,47 Gef. NH_3 9,61

0,2195, 0,2607 g erhitztes Salz: 0,0206, 0,0249 g Cu.

$C_{14}H_8O_4N_2Br_4Cu$ Ber. Cu 9,76 Gef. Cu 9,63, 9,55

5. β-Resorcylsäureamid-kupfer

Zur Darstellung des Amids der β-Resorcylsäure übergießt man 10 g β-Resorcylsäure-methylester in einer Druckflasche mit 20 ccm wäßrigem Ammoniak vom spez. Gew. 0,950 und erhitzt 4 Stunden auf dem Wasserbad. Dann dampft man die tief braunrote Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Den Rückstand versetzt man mit 70—80 ccm Wasser, erhitzt bis alles gelöst ist, setzt etwas Tierkohle hinzu, kocht kurze Zeit auf, filtriert und läßt das Filtrat erkalten. Es scheiden sich schwach gelb gefärbte Nädelchen aus, die

[1]) Zur Kupferbestimmung wurden die Substanzen durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat zerstört; dann wurde das Kupfer elektrolytisch abgeschieden.

aus reinem Wasser umkrystallisiert werden. Das reine Amid krystallisiert in schönen, fast farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 222—223°.

10,489 mg Subst.: 0,835 ccm N (22°, 762 mm).

$C_7H_7O_3N$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,24

Zur Überführung in das Kupfersalz gibt man zu einer heißen wäßrigen Lösung von 0,6 g Amid eine wäßrige Lösung von 0,35 g Kupferacetat. Beim Erkalten scheidet sich ein Gemisch von Amid und dunkelgrünen Krystallen aus. Durch Erwärmen des Rohprodukt mit einem Gemisch von gleichen Teilen Methylalkohol und Äther läßt sich das Kupfersalz leicht vom Amid befreien. Das reine Kupfersalz bildet ein dunkelgrün gefärbtes Krystallpulver, das beim Erhitzen i. V. auf 100° nicht an Gewicht verliert, also wasserfrei ist.

9,648 mg Subst.: 2,071 mg CuO. — 8,230, 8,972 mg Subst.: 0,553 (24°, 762 mm), 0,608 (21,5°, 761 mm) ccm N.

$C_{14}H_{12}O_6N_2Cu$ Ber. Cu 17,29 N 7,62 Gef. Cu 17,15 N 7,74, 7,86

Das Resorcylsäureamid-kupfer löst sich in 10%-iger methylalkoholischer Kalilauge sehr leicht mit rot-violetter Farbe. Es gelang nicht, aus der rot-violetten Lösung das reine komplexe Kaliumsalz zu isolieren; beim Stehen der Lösung schlägt die Farbe in schmutzig-braun um und es bildet sich ein brauner Niederschlag.

6. 1-Oxy-3-methoxybenzamid-kupfer

Zur Darstellung des Amids versetzt man 5 g des Methylesters der 1-Oxy-3-methoxybenzoesäure mit 50 ccm konz. wäßrigem Ammoniak und erhitzt das Reaktionsgemisch so lange in einer Druckflasche auf dem Wasserbad, bis der Ester vollständig in Lösung gegangen ist. Dann läßt man erkalten und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Es hinterbleibt so ein dunkel-rotbrauner, fast schwarzer Krystallkuchen. Bei mehrfachem Umkrystallisieren des rohen Amids aus Wasser, unter Zusatz von etwas Tierkohle, erhält man die Verbindung in Form von schwach rötlich gefärbten Krystallen vom Schmp. 154—155°. Eine über das Kupfersalz gereinigte Amidprobe war nach dem Umkrystallisieren aus Wasser völlig farblos und schmolz bei 158°.

5,344 mg Subst.: 11,220 mg CO_2, 2,570 mg H_2O. — 6,696 mg Subst.: 0,4775 ccm N (17,5°, 761 mm).

$C_5H_9O_3N$	Ber.	C 57,46	H 5,56	N 8,38
	Gef.	„ 57,26	„ 5,38	„ 8,32

Zur Überführung in das Kupfersalz erhitzt man 0,33 g Amid und 0,25 g Tetrammin-kupferacetat mit 30 ccm Methylalkohol etwa 4 Stunden lang auf dem Wasserbad. Die Lösung nimmt eine blaugrüne Farbe an; gleichzeitig scheidet sich ein hellgrün gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen, mit Wasser aufgekocht, wieder abfiltriert und an der Luft getrocknet wird. Das so gewonnene Kupfersalz enthält 2 Moleküle Wasser.

Analyse des Hydrats

0,0535 g Subst.: 0,0099 g CuO. — 6,397 mg Subst.: 0,370 ccm N (23°, 769 mm).

$C_{16}H_{16}O_6N_2Cu, 2H_2O$ Ber. Cu 15,07 N 6,49 Gef. Cu 14,80 N 6,74

Analyse des wasserfreien Salzes (getr. i. V. bei 135°)

7,870 mg Subst.: 1,574 mg CuO. — 13,49 mg Subst.: 0,830 ccm N (24,5°, 766 mm).

$C_{16}H_{16}O_6N_2Cu$ Ber. Cu 16,06 N 7,08 Gef. Cu 15,98 N 7,14

7. Acetessigsäureamid-kupfer

Darstellung des Acetessigsäureamids nach L. Claisen und K. Meyer[1]. Strahlig-krystallinische Masse vom Schmp. 50°.

Das Kupferkomplexsalz des Acetessigsäureamids ist ebenfalls schon von L. Claisen und K. Meyer beschrieben worden. Sie erhielten das Salz beim Umsatz des Säureamids mit Tetraammin-kupfersulfat in Form von dünnen, blaugrün gefärbten Schüppchen, die sie nicht umkrystallisiert haben, was aber leicht aus Pyridin möglich ist.

Aus der braungrünen Lösung in heißem Pyridin krystallisiert das Salz beim Erkalten in Form leuchtend hellgrün gefärbter Nädelchen aus. Sie sind pyridinhaltig, geben aber beim Liegen an der Luft innerhalb 24 Stunden das angelagerte Pyridin vollständig ab und zerfallen zu einem bläulich-grün gefärbtem Pulver.

---

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 583 (1902).

Zur Pyridinbestimmung wurde eine frisch aus Pyridin umkrystallisierte Substanzprobe zunächst im Exsiccator in einer Pyridinatmosphäre bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dann wurde bei etwa 15 mm Druck auf 100° erwärmt.

0,1770 g Subst. zeigten eine Gewichtsabnahme von 0,09445 g.

$C_8H_{12}O_4N_2Cu, 4C_5H_5N$ Ber. Pyridin 54,53 Gef. Pyridin 53,38

Analyse des durch Liegen an der Luft von Pyridin befreiten Salzes

5,379, 8,438 mg Subst.: 0,505 (23°, 768 mm), 0,802 (23°, 748 mm) ccm N.

$C_8H_{12}O_4N_2Cu$ Ber. N 10,63 Gef. N 10,95, 10,68

Acetessigsäureamid-kupfer löst sich in 10%-iger methylalkoholischer Kalilauge mit blauvioletter Farbe. Die Lösung ist aber nur kurze Zeit beständig und gibt allmählich eine graubraune, flockige Masse. Beim schnellen Eindunsten der methylalkoholischen Lösung über konz. Schwefelsäure und festem Ätzkali erhält man einen dunkelblauen Sirup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war.

8. Benzoylacetamid-kupfer

Das Benzoylacetamid erhält man leicht aus dem Benzoylessigester nach der Vorschrift von I. Guareschi[1]). Farblose Nadeln vom Schmp. 114—116°.

Zur Darstellung des Komplexsalzes fügt man zu einer Lösung von 0,65 g Benzoylacetamid in 20 ccm Methylalkohol eine Lösung von 0,4 g Kupferacetat in 25 ccm Wasser. Es scheidet sich sofort ein hellgrüner, mikrokrystalliner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser und Methylalkohol gut gewaschen und auf Ton getrocknet wird.

In Pyridin löst sich das Salz beim Erwärmen mit olivgrüner Farbe; beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung schöne, leuchtend grün gefärbte, pyridinhaltige Krystalle aus, die beim Liegen an der Luft sehr leicht Pyridin verlieren und dabei in ein graugrün gefärbtes Pulver übergehen.

Zur Analyse wurde das umkrystallisierte Kupfersalz zunächst in einer Pyridinatmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Wie aus den Analysen hervorgeht, krystallisiert

[1]) C. **1904**, II, 905.

das Kupfersalz mit 4 Molekülen Pyridin, von denen beim Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur und beim späteren Erhitzen auf 100° insgesamt etwa $3^1/_4$ Moleküle abgegeben werden.

Analyse der Verbindung mit $4C_5H_5N$

0,7924 g Subst. gaben beim Erhitzen auf 100° einen Gewichtsverlust von 0,2926 g.
Ber. für eine Abgabe von $3^1/_4$ Molekülen Pyridin 37,38%. Gef. 36,93%

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz

24,889 mg Subst.: 4,369 mg CuO. — 16,632 mg Subst.: 1,260 ccm N (19°, 751,5 mm).

$C_{15}H_{16}O_4N_2Cu$, $^3/_4C_5H_5N$	Ber.	Cu 14,22	N 8,62
	Gef.	„ 14,02	„ 8,76

Die Kupferverbindung löst sich in 10%-iger methylalkoholischer Kalilauge mit grünstichig-blauer Farbe. Es gelang aber trotz vieler Abänderungen der Versuchsbedingungen nicht, das gesuchte Komplexsalz in Form analysenreiner Krystalle zu gewinnen. Im allgemeinen wurde ein dunkelblau gefärbter zäher Sirup erhalten.

Mit Bariumhydroxyd, an Stelle von Kaliumhydroxyd, entstanden zwar sehr kleine, violettstichig-blaue Krystalldrusen, denen aber ein weißlich-graues Pulver beigemischt war, das sich nicht abtrennen ließ.

B. Alkalisalze kupferhaltiger o-Oxysäureamide

1. Kupfer-salicylsäureamid-natrium

Dieses Salz ist recht schwierig rein zu erhalten. Von den beiden Darstellungsweisen, die im folgenden mitgeteilt werden, gibt namentlich die zweite ein besonders reines Produkt.

Verfahren I. Man gibt 2,74 g Salicylsäureamid und 2 g Kupferacetat in 50 ccm Methylalkohol und erwärmt auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung, wobei sich die Flüssigkeit dunkelgrün färbt. Nun fügt man 65 ccm einer 3%-igen methylalkoholischen Natronlauge hinzu und schüttelt rasch um, bis sich der gebildete Niederschlag wieder gelöst hat. Man erhält auf diese Weise eine dunkel-blauviolette Lösung, die man rasch filtriert und im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und festem Kali langsam eindunstet. Es

beginnt dann bald die Abscheidung violetter Krystalle. Um ein möglichst reines Produkt zu erhalten, läßt man zunächst nur einen kleinen Teil des Salzes auskrystallisieren, filtriert rasch ab und stellt die Mutterlauge wieder wie oben ins Vakuum. Ist der größte Teil des Lösungsmittels verdampft, so saugt man die ausgeschiedenen Krystalle rasch ab, wäscht sie mit wenig abs. Methylalkohol und läßt sie im Exsiccator über konz. Schwefelsäure und festem Kali bei gewöhnlicher Temperatur trocknen.

Das so erhaltene, violett gefärbte Salz ist sehr empfindlich gegen Wasser und auch gegen Kohlendioxyd, so daß es nicht an der Luft aufbewahrt werden darf. Mit Wasser erhält man sofort Ausscheidung von Kupferhydroxyd. Beim Ansäuern der Mutterlauge wird unverändertes Säureamid vom Schmp. 138° zurückgewonnen. In Methylalkohol löst sich die Verbindung leicht mit blauvioletter Farbe auf.

Bei der Darstellung des Salzes muß mit einem Überschuß von Alkali gearbeitet werden, weil sich bei Anwendung der genau berechneten Menge Alkali beim Verdunsten der Lösung zunächst ein grüner Niederschlag ausscheidet, dessen Mutterlauge beim Verdunsten einen tiefblau gefärbten Sirup gibt, der nicht zur Krystallisation zu bringen ist.

Verfahren II. 1,4 g Salicylamid und 0,4 g Kupferhydroxyd werden zusammen mit 20 ccm 3%-iger Natronlauge in einer Stickstoffatmosphäre auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis eine blau-violette Lösung entstanden ist und sich das Kupferhydroxyd fast ganz gelöst hat. Man läßt erkalten und filtriert rasch ab. Durch fraktioniertes Eindunsten des Filtrats über konz. Schwefelsäure und festem Kali i. V. bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das violette Salz in fast analysenreiner Form.

Analyse des Salzes I

0,2109 g Subst.: 0,03935 g CuO, 0,0802 g Na_2SO_4.

Analyse des Salzes II

0,5746 g Subst. gaben bei 140° und 15 mm Druck einen Gewichtsverlust von 0,0497 g.

0,1141 g Subst.: 0,0215 g CuO, 0,04395 g Na_2SO_4. — 13,401 mg Subst.: 0,780 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2CuNa_2, 2H_2O$

Ber.	Cu 15,29		Na 11,01			N 6,74	H_2O 8,67	
Gef.	„ 14,98 (I),	15,05 (II),	„ 12,31 (I)	12,47 (II)	„	6,78 (II)	„ 8,65 (II)	

Es gelang weder mit Kupferacetat noch mit Kupferhydroxyd ein gut krystallisiertes, einheitliches Kaliumsalz zu fassen. Das Kaliumsalz ist außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit und Kohlendioxyd.

2. Kupfer-dibromsalicylsäureamid-kalium.

Man löst 1,2 g 3,5-Dibromsalicylsäureamid und 0,4 g Kupferacetat in 50 ccm Methylalkohol und gibt 25 ccm einer 3%-igen methylalkoholischen Kalilauge hinzu. Es entsteht so eine violettstichig-blaue Lösung, die filtriert und auf dem Wasserbad konzentriert wird. Es beginnen bald violett gefärbte Nädelchen auszukrystallisieren, die in der Lösung schmutzig grau erscheinen. Ist ein dicker Krystallbrei entstanden, so läßt man erkalten, filtriert den Niederschlag schnell ab, wäscht ihn mit Methylalkohol gut aus und trocknet ihn im Vakuumexsiccator über festem Kali. Solange das Salz feucht ist, wird es an der Luft leicht unter Grünfärbung zersetzt. Wird das Komplexsalz gelinde mit etwas Essigsäure erwärmt, so wird die organische Komponente vom Schmp. 183° zurückgebildet.

Analysiert wurde eine Substanzprobe, die bei Zimmertemperatur über konz. Schwefelsäure und festem Natriumhydroxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war.

0,2779 g Subst.: 0,0245 g Cu. — 0,1566 g Subst.: 0,0390 g K_2SO_4. — 7,526 mg Subst.: 0,250 ccm N (18,5°, 763 mm).

$C_{14}H_8O_4N_2Br_4CuK_2$	Ber.	Cu 8,74		K 10,75		N 3,85	
	Gef.	„ 8,83		„ 11,11		„ 3,90	

3. Kupfer-1-oxy-3-methoxybenzamid-kalium

Verfahren I. Man schlämmt 1,32 g 1-Oxy-3-methoxybenzamid und 0,8 g Kupferacetat in 20 ccm Methylalkohol auf und gibt eine Lösung von 1,5 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Methylalkohol hinzu. Sobald alles in Lösung gegangen ist, filtriert man die blau violette Flüssigkeit schnell durch ein Faltenfilter und engt das Filtrat im Vakuum über konz. Schwefelsäure und festem Ätzkali ein. Es scheidet sich ein

violetter Krystallbrei aus, der rasch abgesaugt und gut mit 96—98%-igem Äthylalkohol gewaschen wird.

Verfahren II. Man löst 1,3 g 1-Oxy-3-methoxy-benzamidkupfer in 20 ccm 3%-iger methylalkoholischer Kalilauge, filtriert und engt das Filtrat i. V. über konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein. Es scheidet sich auch hier wieder ein violetter Krystallbrei aus, der wie oben behandelt wird.

Zur Reinigung wird das nach I oder II dargestellte Rohprodukt in abs. Äthylalkohol gelöst. Die Lösung wird schnell filtriert und das Filtrat i. V. über konz. Schwefelsäure und festem Ätzkali bei gewönlicher Temperatur eingeengt. Es scheiden sich dann violette Kryställchen aus, die abgesaugt, mit abs. Alkohol gewaschen und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure und festem Ätzkali getrocknet werden. Das Komplexsalz bildet ein mikrokrystallines, schön violett gefärbtes Krystallpulver, das sich an der Luft allmählich zersetzt und von Wasser sofort hydrolytisch gespalten wird.

0,1193 g Subst. zeigten beim Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0,0158 g.

0,2526 g Subst.: 0,0300 g Cu (elektrolytisch), 0,0836 g K_2SO_4. — 0,0455 g Subst.: 0,0067 g CuO, 0,0152 g K_2SO_4. — 8,515 mg Subst.: 0,383 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{16}H_{14}O_6N_2CuK_2, 4H_2O$

Ber.	Cu	11,68,	K	14,38,	N	5,15	H_2O 13,25
Gef.	„	11,88, 11,75	„	14,85, 14,98	„	5,18	„ 13,24

Mitteilung aus dem Privatlaboratorium Dr. O. Arrhenius,
Grödinge bei Stockholm

Ein Beitrag zur Bildung des Kümmelöls

Von **Wilhelm Sandermann**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. August 1938)

L. Kofler[1]) fand in einer Reihe von Versuchen, daß der Gehalt an ätherischem Öl beim Kümmel und Fenchel während des Lagerns zunimmt. Die Zunahme von Oktober bis April betrug zwischen 7,5 und 39,5%, bei wildwachsendem Kümmel bis über 100% und in einem Falle sogar über 600% des Anfangswertes, während die Gewichtsabnahme der Früchte nur 1,5 bis höchstens 3% ausmachte.

Da eine solche Ölanreicherung sowohl vom wissenschaftlichen als auch vom technischen Standpunkte aus von großer Bedeutung sein würde, habe ich das Problem aufgegriffen und die Ölbildung in den Früchten während der Reife und des Lagerns verfolgt.

Vom Auftreten der Früchte an wurden von Zeit zu Zeit Wasser- und Ölgehalt der Früchte, sowie der Carvongehalt des Öls (nach der Sulfitmethode) bestimmt. Über das Ergebnis gibt Tab. I und das Kurvenbild (Abb. 1) Aufschluß.

Die Früchte enthalten im frühen Stadium viel Wasser und — auf Trockensubstanz bezogen — verhältnismäßig viel Öl. Mit fortschreitender Reife nimmt das Trockengewicht zu (Kurve I). Diese Zunahme wird nicht durch Neubildung organischer Substanz oder Anreicherung von Mineralstoffen verursacht, sondern hat ihren Grund in der starken Entwässerung. Dies geht klar aus dem durchschnittlichen Trockengewicht einer einzelnen Frucht in zwei verschiedenen Reifestadien

[1]) Angew. Chem. **50**, 134 (1937); Pharmaz. Ztg. **81**, 931 (1936).

Tabelle I

Beobachtungen an Kümmelfrüchten

Datum	Trocken-gewicht der Früchte	% Öl, berechnet auf ungetrocknete Früchte	% Öl, berechnet auf getrocknete Früchte	% Carvon des Öls
22. Juni	—	—	—	30 %
5. Juli	25,3 %	2,1 %	8,3 %	55
14. Juli	33,3	2,3	6,9	55
28. Juli	65	4,2	6,5	55
17. August	85	5,5	6,5	55
23. Sept.	93	6,3	6,8	55
1. Nov.	94	6,5	6,8	55
1. Febr.	94	6,5	6,8	55
4. April	94	6,5	6,8	55

hervor (am 14. Juli 0,00261 g, am 28. Juli 0,00259 g). Für das allerfrüheste Stadium (kurz nach der Blüte) gilt diese Folgerung natürlich nicht. Auf ungetrocknetes Material berechnet,

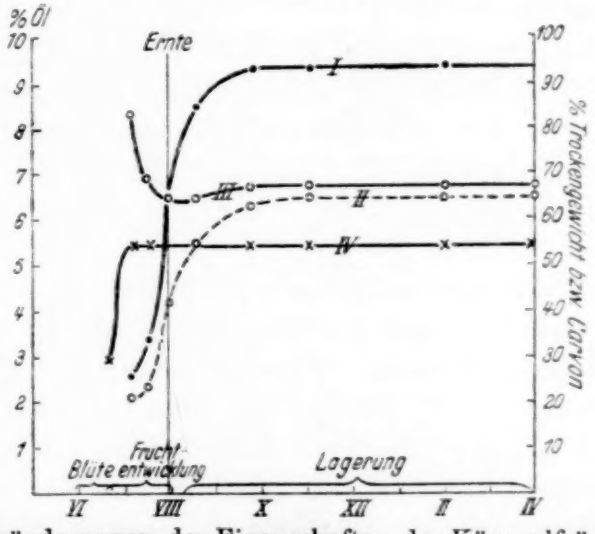


Abb. 1. Veränderungen der Eigenschaften der Kümmelfrüchte während Reife und Lagerung. (I: Trockengewicht, II: Ölgehalt, bezogen auf ungetrocknete Früchte, III: auf getrocknete, IV: Carvongehalt des Öls)

nimmt der Ölgehalt zu (Kurve II). Diese Zunahme ist jedoch nur scheinbar, denn bei der Berechnung auf Trockengewicht erhält man einen ziemlich konstanten Ölgehalt (Kurve III). L. Koflers Ergebnisse konnten also nicht bestätigt werden.

Das Öl ist schon geraume Zeit vor der Ernte fertiggebildet und erfährt später keine merkbare Veränderung mehr. Das geht vor allem auch aus dem Carvongehalt hervor, der schon

lange vor der vollen Reife das Maximum erreicht hat (Kurve IV). Schimmel & Co.[1]) gewannen aus teils blühenden, teils abgeblühten Pflanzen ein Öl mit den Eigenschaften:

$$d_{15^0} = 0{,}882, \quad \alpha_D + 65^0\,12', \quad n_{D\,17^0}\ 1{,}48\ 306,$$

aus abgeblühten Pflanzen, deren Früchte noch nicht völlig reif waren, ein solches mit den Werten:

$$d_{15^0} = 0{,}9154, \quad \alpha_D + 63^0\,6', \quad n_{D\,17^0} = 1{,}48\ 825.$$

Die Carvonfraktion des ersten Öls machte etwa 10 %, die des zweiten Öls etwa 50 % aus. In beiden Ölen kam eine Verbindung vom Sdp. 240—270° und ziemlich hohem spezifischen Gewicht vor, die im normalen Kümmelöl nicht aufgefunden wurde. Hierüber heißt es: „Diese Verbindung, die nicht die Eigenschaften eines Phenols besitzt und mit Eisenchlorid keine Farbreaktion gibt, ist noch nicht rein dargestellt worden, über ihre Beziehung zu den anderen Bestandteilen des Öls herrscht noch völliges Dunkel".

Um über das frühe Stadium der Ölbildung Aufschluß zu bekommen, wiederholte ich diese Versuche und gewann so aus teils blühenden, teils abgeblühten Pflanzen ein Öl I (d_{20} 0,863, $[\alpha]_D + 78^0$, Carvongehalt 7 %) und aus grünen Früchten (kurz nach der Blüte) ein Öl II (d_{20} 0,896, $[\alpha]_D + 71^0$, Carvongehalt 47 %).

Bei der Vakuumdestillation von Öl I wurden zunächst die Terpene abdestilliert und der Rest erst nach Abtrennung des Carvons weiterfraktioniert. Aus den Daten der Tab. II geht hervor, daß etwa 75 % des Öls aus Limonen bestehen. Öl II enthielt viel weniger Limonen, dafür jedoch bedeutend mehr Carvon. Diese Oxydation von Limonen zu Carvon ist um so bemerkenswerter, als sie sehr schnell vor sich geht.

In der Fraktion 10 scheint die von Schimmel & Co. beschriebene Verbindung von noch unbekannter Konstitution vorzuliegen.

Der Dichte nach könnte es sich um ein Sesquiterpen handeln. In der Tat wurde auch ein Chlorhydrat daraus erhalten (Schmp. 116°, $[\alpha]_{D \text{ in } CHCl_3} -36^0$), das sich als Cadinen-

[1]) Ber. von Schimmel & Co., Oktober **1896**, 47; E. Gildemeister u. Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Leipzig 1928, Bd. 3, S. 491.

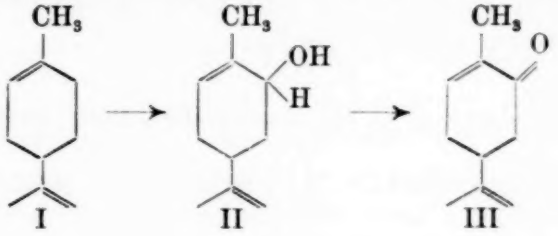
Tabelle II
Destillation des Öls I (340 g)

Fraktion	g	$Kp._{12}$ in °	$[\alpha]_D$ in °	d_{15}
1	30	64	+119	0,848
2	36	64—65	+117	0,848
3	43	65—66	+115	0,848
4	40	66	+120	0,848
5	62	66—70	+120	0,848
6	34	70	+120	0,849
7	5	70—107	+117	—
8	32	107—114	+ 15	0,915
Nach Abtrennung des Carvons weiterfraktioniert:				
		$Kp._6$		
9	3	120—130	− 92	—
10	15	130	−126	0,912
11	3	130—135	−130	—

dichlorhydrat erwies. Bei der Behandlung mit Brom in Chloroform trat starke Azulenreaktion ein. Die Dehydrierung mit Palladium–Tierkohle lieferte neben etwas Azulen hauptsächlich Cadalin, das durch das Pikrat und Styphnat gekennzeichnet wurde. Bei der Ozonisierung und der Oxydation mit Chromsäure wurde weder Aceton noch Formaldehyd abgespalten. Vermutlich besteht der Hauptanteil der Fraktion aus Cadinen.

Im normalen Kümmelöl ist das Sesquiterpen nicht vorhanden. Es findet sich nur in den Stengelteilen der Pflanze und macht hierin bis zu 50% des Öls aus.

Biogenetisch kann das Carvon nur aus dem Limonen entstehen, wie aus den Versuchen eindeutig hervorgeht. Nach den Arbeiten von A. Blumann und O. Zeitschel[1]) über die Autoxydation des Limonens wird nicht die Äthylenbindung direkt, sondern eine benachbarte Methylengruppe angegriffen unter Bildung von Carveol und Carvon (I—III). Diesen Weg schlägt



I II III

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1178 (1913).

auch die Pflanze ein, wahrscheinlich unter Mithilfe von Enzymen. Daß Carveol als Zwischenstufe auftritt, läßt schon sein Vorkommen im Öl vermuten[1]).

Eigenartig ist, daß das Carvon stets nur in Mengen bis zu 60% auftritt. Nur einmal wird von einem Öl mit weit höherem Gehalt (79%) berichtet[2]). Es scheint, als ob die schnell einsetzende Oxydation, die in etwa 14 Tagen über 50% des Limonens in Carvon überführt, plötzlich gehemmt würde. Daß neben oder nach der Oxydation eine Reduktion in der Pflanze stattfindet, ergibt sich schon aus dem Vorkommen von Dihydrocarveol und Dihydrocarvon im Kümmelöl.

Über das biogenetisch interessanteste Problem, nämlich das der Entstehung des Limonens, konnten die Versuche keinen Aufschluß bringen. Als erstes Produkt unmittelbar nach der Blüte konnte nur Limonen gefaßt werden.

Die bei der Destillation der Kümmelfrüchte auftretende starke Schwefelwasserstoffentwicklung ist schon lange bekannt[3]), hat aber noch keine Erklärung gefunden. Möglich ist, daß die Cysteinreste des Eiweißes die Quelle sind (im Kümmel kommen über 20% Rohprotein vor). Denkbar wäre jedoch auch, daß der bei den Umsetzungen in der Pflanze auftretende Schwefelwasserstoff teilweise vom Carvon abgefangen wird unter Bildung des bekannten Schwefelwasserstoffcarvons. Letztere Verbindung wird in der Hitze in alkalischer Lösung leicht wieder in die ursprünglichen Komponenten gespalten. Diese Bedingungen sind auch bei der Destillation der Kümmelfrüchte vorhanden, denn das im Kümmel vorhandene Alkaloid (oder mehrere) machen das Destillationsgut alkalisch.

In allen Ölen konnte ein schon von Schimmel & Co.[4]) beschriebener krystallisierter Paraffinkohlenwasserstoff gefunden werden, dabei im normalen Kümmelöl bedeutend weniger, als in dem aus der ganzen Pflanze.

---

[1]) A. Blumann u. O. Zeitschel, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 2628 (1914).

[2]) G. V. Pigulewski u. V. S. Nikitina, J. russ. phys.-chem. Ges. **51**, 72 (1920).

[3]) Planche, Trommsdorffs Neues J. d. Pharmaz. **7**, I, 358 (1823).

[4]) Vgl. Anm. 1, S. 162.

Experimenteller Teil

Beobachtungen an Kümmelfrüchten

Von Zeit zu Zeit wurden Kümmelfrüchte gesammelt und von 200 g der Ölgehalt in einer Cleven'gerschen Apparatur quantitativ bestimmt. Von weiteren 200 g wurde das Trockengewicht bestimmt, indem sie in einem elektrischen Trockenschrank bei 70° bis zur Gewichtskonstanz erwärmt wurden. Die Carvonbestimmung wurde mit 5 ccm Öl nach der Sulfitmethode im Cassiakölbchen ausgeführt. Das durchschnittliche Trockengewicht einer einzelnen Kümmelfrucht wurde aus dem von 1000 Früchten abgeleitet. Die Resultate sind in Tab. I zusammengestellt.

Versuche über das Öl aus der ganzen Pflanze

Aus den teils blühenden, teils abgeblühten Pflanzen von 280 qm Anbaufläche konnten am 22. Juni 500 ccm Öl gewonnen werden. Die Daten waren: d_{15} 0,863, $[\alpha]_D + 78°$, Carvongehalt 7% (Öl I).

Aus grünen Früchten konnten von ebenfalls 280 qm Fläche am 14. Juli 1 Liter Öl erhalten werden, das folgende Daten hatte: d_{15} 0,896, $[\alpha]_D + 71°$, Carvongehalt 47% (Öl II).

Über den Verlauf der Vakuumdestillation von Öl I und die Eigenschaften der einzelnen Fraktionen gibt Tab. II Auskunft.

Versuche mit der Sesquiterpenfraktion

In die gekühlte Lösung von 5 g Öl der Fraktion 10 (Tab. II) in 10 ccm Äther wurde getrockneter Chlorwasserstoff geleitet. Nach $^1/_2$-stündiger Behandlung wurde die Lösung an der Luft der Verdunstung überlassen, wobei sie sich tiefblau färbte. Mit der Zeit schieden sich etwa 1 g Krystalle ab, die abgesaugt und dann aus Essigester umkrystallisiert wurden.

Schmp. 116°, ebenso der Mischschmelzpunkt mit Cadinenhydrochlorid. $[\alpha]_D$ in $CHCl_3$ $-36°$.

4 g der Fraktion 10 wurden zusammen mit 2 g Palladium–Tierkohle 7 Stunden bei etwa 310° dehydriert. Das Produkt wurde mit Äther extrahiert und mit etwa 3 g Pikrinsäure versetzt, ein kleinerer Teil der Ätherlösung mit Styphninsäure. Aus beiden Lösungen krystallisierten die Derivate beim Ein-

dunsten. Sie wurden 2-mal aus Äther umkrystallisiert, dem etwas Reagens zugesetzt war. Pikrat Schmp. 114/115°, Styphnat Schmp. 135/138°.

0,5 g der Sesquiterpenfraktion wurden in Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Dabei trat eine tiefblaue Farbe auf.

Isolierung des Paraffinkohlenwasserstoffs

Sowohl die Destillationsrückstände der Öle aus der ganzen Pflanze (Öl I und II) als auch die eines gewöhnlichen Kümmelöls gaben beim Zugeben von heißem Methanol oder Aceton Krystalle vom Schmp. etwa 60°.

Herrn Dr. O. Arrhenius danke ich auch an dieser Stelle für seine guten Ratschläge und sein Entgegenkommen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kopenhagen

Zur Stereochemie der Phenylhydrazone

Von **K. A. Jensen** und **B. Bak**

(Eingegangen am 22. August 1938)

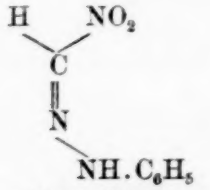
Hydrazone sind oft in zwei Modifikationen erhalten worden [1]), und es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß in diesen Modifikationen die theoretisch zu erwartende syn- und anti-Isomere vorliegen. In mehreren Fällen ist jedoch die Möglichkeit einer Polymorphie nicht auszuschließen, da die unterscheidenden Merkmale der beiden Modifikationen sich oft auf einen geringfügigen Unterschied der Schmelzpunkte beschränken. Insbesonders ist aber in den Fällen, in welchen unzweifelhaft Stereoisomerie vorliegt (Strukturisomerie läßt sich in der Regel ausschließen), eine Konfigurationsbestimmung auf chemischen Weg gewöhnlich nicht möglich. Wir haben in einigen Fällen die Konfiguration der beiden Isomeren durch Messung ihrer Dipolmomente bestimmt. Eine allgemein verwendbare Methode zur Konfigurationsbestimmung dieser Verbindungen stellt die Dipolmessungen aber nicht dar, denn nur wenn die Verbindungen stark polare Gruppen enthalten, ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Dipolmomenten der beiden Isomeren zu erwarten; und auch dann kann eine sichere Konfigurationsbestimmung unmöglich werden, wenn die Moleküle mehrere frei drehbare Gruppen enthalten. Die chemischen Konfigurationsbeweise für die isomeren Phenacyl-amin-hydrazone und Dithiokohlensäureester-semicarbazone können aus diesen Gründen leider nicht durch Dipolmessungen kontrolliert werden.

In dieser Arbeit beschreiben wir zunächst Dipolmessungen an den Phenylhydrazonen des Nitroformaldehyds und des Ben-

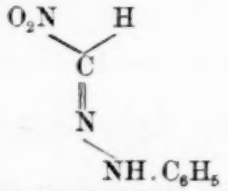
[1]) Eine Zusammenstellung der bekannten Isomerenfälle vgl. „Stereochemie", herausgegeben von K. Freudenberg (1933), S. 1095.

zoylformaldehyds (des Phenyl-glyoxals). In diesen Fällen war eine eindeutige Konfigurationsbestimmung mit Hilfe der Dipolmessungen möglich:

Nitroformaldehyd-phenylhydrazone

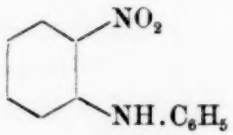


syn-(α)-Verbindung
Rot; leicht löslich in Benzol
Schmp. 74°
Dipolmoment: $\mu = 3{,}34$ D [1])

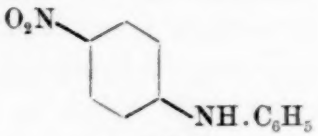


anti-(β)-Verbindung
Gelb; schwer löslich in Benzol
Schmp. 90°
Dipolmoment: $\mu > 5{,}7$ D

Das Isomere mit dem größten Dipolmoment muß eine anti-Verbindung sein; die Gruppenmomente der Nitrogruppe und der $N{-}NHC_6H_5$-Gruppe sind nämlich entgegengesetzt gerichtet [Dipolmoment des Nitrobenzols 3,93 D und des p-Nitrophenylhydrazins [2]) 7,2]. Zum Vergleich haben wir die Dipolmomente des o- und p-Nitrodiphenylamins bestimmt:



$\mu = 4{,}13$ D



$\mu = 5{,}82$ D

Die gefundenen Dipolmomente sind größer als aus den Gruppenmomenten zu erwarten wäre, wie dies oft bei Nitroverbindungen der Fall ist.

Die Dielektrizitätskonstante einer benzolischen Lösung der gelben Form des Nitroformaldehyd-phenylhydrazons nimmt recht schnell ab, indem eine Umlagerung in die isomere Form stattfindet. Es ist beabsichtigt, diese Umlagerung durch Dipolmessungen näher zu untersuchen.

Auch in dem anderen Fall muß die Verbindung mit dem größten Dipolmoment die anti-Konfiguration besitzen. Die Benzoylgruppe ist eine recht stark polare Gruppe (Dipolmoment des

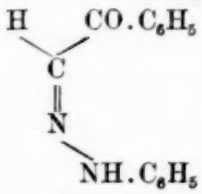
---

[1]) 1 D (Debye) $= 1.10^{-18}$ e. s. E.

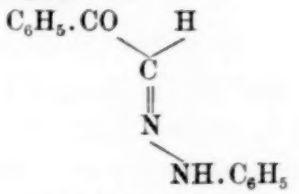
[2]) H. Ulich, H. Peisker u. L. F. Audrieth, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1677 (1935).

Benzophenons = 3,1 D), in welcher das Kohlenstoffatom positiv geladen ist, ähnlich wie das Stickstoffatom in der Nitrogruppe.

Benzoylformaldehyd-phenylhydrazone



syn-(α)-Verbindung
Gelb; leicht löslich in Benzol
Schmp. 111°
Dipolmoment: $\mu = 1{,}70$ D



anti-(β)-Verbindung
Gelb; schwer löslich in Benzol
Schmp. 146°
Dipolmoment: $\mu = 2{,}7$ D

Die gefundenen Werte sind etwa die für Moleküle mit frei rotierenden C_6H_5CO- und C_6H_5NH-Gruppen zu erwartenden. Ob aber die N–N-Bindung starr ist, in Übereinstimmung mit den Anschauungen von Penney und Sutherland[1]), läßt sich auf Grundlage dieser Messungen nicht entscheiden.

Es sind in der Literatur drei Phenylhydrazone des Phenyl-glyoxals beschrieben worden; es existieren aber nach unseren Untersuchungen nur zwei (vgl. den experimentellen Teil).

Wir haben ferner die beiden isomeren Acetaldehyd-phenylhydrazone untersucht. Für beide wurde innerhalb der Versuchsgenauigkeit dasselbe Dipolmoment gefunden, wie dies auch zu erwarten war, da das Gruppenmoment der Methylgruppe in aliphatischen Verbindungen praktisch Null ist. Eine Konfigurationsbestimmung ist also in diesem Fall nicht möglich. (Für das Acetonphenylhydrazon wurde auch fast derselbe Wert wie für die Acetaldehyd-phenylhydrazone gefunden.)

Es sind in der Literatur zwei isomere Benzaldehyd-phenylhydrazone beschrieben worden. Das niedrigschmelzende Präparat ist aber nach unseren Erfahrungen keine reine Verbindung. Dies ist in Übereinstimmung mit einer früheren Untersuchung von Lockemann und Lucius[2]); wir heben aber dieses Ergebnis hervor, da Benzaldehyd-phenylhydrazon bis-

[1]) W. G. Penney u. G. B. B. M. Sutherland, Trans. Faraday Soc. **30**, 902 (1934).

[2]) G. Lockemann u. F. Lucius, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 150 (1913).

weilen noch als Beispiel der syn-anti-Isomerie derPhenylhydrazone genannt wird[1]).

Experimenteller Teil

Nitroformaldehyd-phenylhydrazone

Bei Darstellungen nach der Vorschrift von Bamberger[2]) wurden unbefriedigende Ausbeuten erhalten. Nach mehreren Versuchen sind wir bei der folgenden Vorschrift stehen geblieben (die Angaben sind so detailliert, weil die Präparation recht launisch ist).

Ein Gemisch von 18,6 g Anilin, 170 ccm 3 n-Salzsäure und 150 g zerkleinertem Eis wird mit einer Lösung von 14,5 g $NaNO_2$ (95%-ig) in 60 ccm Wasser diazotiert. Nach 10 Minuten werden 57 ccm 2 n-NaOH zugesetzt. Die Lösung ist dann schwach sauer; sie wird filtriert und unter Umrühren und Eiskühlen mit einer frisch bereiteten Lösung von Nitromethan versetzt (Darstellung der Nitromethanlösung: Eine Lösung von 12,2 g Nitromethan in 100 ccm Alkohol wird zu einer kalten Lösung von 8 g NaOH in 40 ccm Wasser gesetzt und dann mit Wasser auf 1 Liter verdünnt). Es fällt ein schmieriger Niederschlag, der alsbald krystallinisch wird. Nach 4-stündigem Stehen unter Eiskühlung wird der Niederschlag abfiltriert und mit 300 ccm 2 n-NaOH + 400 ccm Wasser behandelt (Eiskühlung, Umrühren). Dabei geht das meiste in Lösung. Die filtrierte Lösung wird erst mit 150 ccm 3 n-Salzsäure versetzt und nach Abfiltrieren des gebildeten Niederschlags, der im wesentlichen aus Nitroformazyl besteht, noch mit 400 ccm 3 n-Salzsäure. Der letzte Niederschlag ist Nitroformaldehyd-phenylhydrazon. Ausbeute an Rohprodukt 23,9 g = 72%. Schmp. etwa 82°. Durch Umkrystallisation von 10 g aus 350 ccm Ligroin wurden 7,4 g der roten α-Verbindung erhalten. Schmp. 73—74°. Durch Umkrystallisation von 10 g des Rohproduktes aus 10 ccm Äthylalkohol wurden 6,6 g der gelben β-Verbindung erhalten (Aus-

[1]) Z. B. in Ch. S. Gibson, Essential Principles of Organic Chemistry (Cambridge 1936).

[2]) E. Bamberger u. J. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 159 (1894); E. Bamberger, O. Schmidt u. H. Levinstein, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2060 (1900); E. Bamberger u. O. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 574, 2001 (1901).

waschen derselben mit sehr wenig Alkohol und reichlich Benzol). Schmp. 90°. Wenn nicht mit Benzol ausgewaschen wird, ist der Schmelzpunkt niedriger (87—88°; Bamberger gibt 84—85° an).

Die Verbindungen sind recht gut haltbar, wenn sie in einer flachen Schale über Paraffin und Phosphorpentoxyd aufbewahrt werden (Schmelzpunkte der Präparate nach 4 Monaten: 67—69° und 84—86°). Im kompakten Zustand werden sie bisweilen im Laufe von wenigen Tagen völlig zersetzt, u. a. unter Bildung von Nitroformazyl.

Analyse:	rote α-Verbindung:	51,18% C	4,20% H
	gelbe β-Verbindung:	51,61% „	4,20% „
	Ber.	50,88% „	4,28% „

Phenylglyoxal-phenylhydrazone

In der Literatur sind drei Phenylglyoxal-phenylhydrazone beschrieben worden: die zwei Benzoylformaldehyd-phenylhydrazone von Bamberger[1]), die als stereoisomer angesehen werden, und das Phenylglyoxal-phenylhydrazon von v. Pechmann[2]), welches als strukturisomer mit den beiden anderen angesehen worden ist. Nach unseren Versuchen ist jedoch das Phenylhydrazon von v. Pechmann ein Gemisch von dem α- und dem β-Phenylhydrazon Bambergers. Es existieren also nur zwei isomere Phenylhydrazone des Phenylglyoxals. Zur Darstellung der beiden Isomeren ist die Umsetzung von Phenylglyoxal mit Phenylhydrazin bei weitem die bequemste, zumal da Phenylglyoxal jetzt durch Oxydation von Acetophenon mit Selendioxyd sehr leicht zugänglich geworden ist[3]). Die Darstellung der Hydrazone nach Bamberger aus Benzoylessigester[4]) gibt

[1]) E. Bamberger u. O. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2009 (1901); N. V. Sidgwick u. E. K. Ewbank, J. chem. Soc. London **119**, 486 (1921).

[2]) H. Müller u. H. v. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2556 (1889).

[3]) Organic Synthesis XV, 67.

[4]) Benzoylessigester haben wir mehrmals sowohl nach der Methode von L. Claisen [Liebigs Ann. Chem. **291**, 67 (1896)], wie nach der Methode von R. L. Shriner u. A. G. Schmidt [Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3636 (1929)] dargestellt. Nach unseren Erfahrungen stellt die letzte keine Verbesserung dar, sondern ist nur umständlicher und kostspieliger, ohne wesentlich bessere Ausbeuten zu liefern.

wenig befriedigende Ausbeuten und die Entfernung des als Nebenprodukt entstehenden Benzoylformazyls durch Schlemmung ist wenig rationell. Die Reindarstellung der α-Verbindung geschieht nach Bamberger durch Umkrystallisation eines Gemisches der beiden Isomeren aus Ligroin. Die Reindarstellung der β-Verbindung gelingt nur beim Digerieren mit Alkohol nach den Angaben von Sidgwick und Ewbank[1]). Als höchster Schmelzpunkt der β-Verbindung wurde 146° und als niedrigster Schmelzpunkt der α-Verbindung 111—112° gefunden in Übereinstimmung mit den Angaben von Sidgwick und Ewbank. Präparate mit diesen Schmelzpunkten sind aber schwierig zu erhalten und ändern auch in festem Zustand ihren Schmelzpunkt: wahrscheinlich wegen einer gegenseitigen Umwandlung. Wir haben stets die Identität oder Nichtidentität verschiedener Präparate durch Mischschmelzpunkte kontrolliert. Präparate mit Schmp. 112—115° sind als praktisch reine α-Verbindung und Präparate mit Schmelzpunkten über 138° als praktisch reine β-Verbindung anzusehen. Als Darstellungsmethode empfehlen wir die folgende:

6,7 g Phenylglyoxal werden in 100 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösung wird filtriert und nach Abkühlen bis 35—40° unter Umrühren mit einer Lösung von 5,4 g Phenylhydrazin in verd. Essigsäure versetzt. Es fällt eine rote Schmiere, die aber krystallinisch wird, wenn (unter stetigem Umrühren) in Eiswasser gekühlt wird. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und zweimal aus Alkohol unter Zusatz von aktiver Kohle umkrystallisiert. Schmelzpunkt des Rohproduktes unscharf bei 125—135°. Zur Darstellung der α-Verbindung wird das Rohprodukt am Rückflußkühler mit 100 ccm Ligroin (mittel) bis zur völligen Lösung (etwa 2 Stunden) gekocht. Es werden dann 80 ccm Ligroin abdestilliert, die Lösung wird filtriert, und durch Abkühlen erhält man gelbe Krystalle vom Schmp. 113—115°. Zur Darstellung der β-Verbindung werden 3 g des Rohproduktes mit 25 ccm Alkohol (96%) 5 Stunden bei etwa 50° digeriert; die ungelöst gebliebenen Krystalle werden abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Durch Mischschmelzpunkte erwiesen diese Präparate sich als identisch mit den nach Bamberger dargestellten Verbindungen.

[1]) A. a. O.

Analyse:	α-Verbindung:	74,66% C	5,43% H
	β-Verbindung:	74,62% „	5,36% „
	Ber.	75,00% „	5,40% „

Acetaldehyd-phenylhydrazone

Aus vakuumdestilliertem Acetaldehydphenylhydrazon wurden nach den Angaben von Laws und Sidgwick[1]) α-Verbindung vom Schmp. 57° und β-Verbindung vom Schmp. 99—100° dargestellt.

Benzaldehyd-phenylhydrazon

Darstellung aus frisch destilliertem Benzaldehyd (19 g) und Phenylhydrazin (20 g) in Alkohol (300 ccm). Umkrystallisation aus Eisessig (10 ccm auf 2 g). Man erhält das Phenylhydrazon schöner, reiner und mit viel geringerem Verluste aus Eisessig als aus Alkohol. Schmp. 157°.

Lockemann und Lucius[2]) konnten bei Versuchen, die β-Form von Thiele und Pickard[3]) darzustellen, nur Acetylbenzaldehyd-phenylhydrazon erhalten. Unsere Erfahrungen decken sich insofern nicht ganz mit denen von Lockemann und Lucius, als wir das Rohprodukt der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Benzaldehyd-phenylhydrazon gut aus Eisessig umkrystallisieren konnten. Dadurch wurden geringe Mengen (aus 5 g 0,3—0,5 g) eines weißen Produktes erhalten, das bei etwa 135° zu schmelzen begann (Thiele und Pickard geben den Schmp. 136° für ihre β-Verbindung an), aber erst bei etwa 150° völlig geschmolzen war. Wenn die aus Eisessig erhaltenen Krystalle mit Alkohol ausgewaschen wurden, lag der Schmelzpunkt höher (148—152°) und durch Umkrystallisation aus Alkohol wurde reines Benzaldehydphenylhydrazon erhalten. Daß Lockemann u. Lucius nicht diesen Körper erhalten haben, erklärt sich wohl dadurch, daß die Einwirkung bei ihren Versuchen energischer gewesen ist, so daß alles Benzaldehyd-phenylhydrazon in Acetylderivat

---

[1]) E. G. Laws u. N. V. Sidgwick, J. chem. Soc. London **119**, 2085 (1911). Vgl. auch G. Lockemann u. O. Liesche, Liebigs Ann. Chem. **342**, 14 (1905).

[2]) G. Lockemann u. F. Lucius, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 150 (1913).

[3]) J. Thiele u. R. H. Pickard, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1249 (1898).

umgewandelt worden ist. Das Acetylderivat ist nämlich im Gegensatz zum Benzaldehyd-phenylhydrazon außerordentlich leicht in Eisessig löslich, und man bekommt deshalb bei Umkrystallisation von Gemischen fast reines Benzaldehyd-phenylhydrazon, wie folgende Versuche zeigen:

2 g Benzaldehyd-phenylhydrazon + 0,2 g Acetylverbindung (Schmp. 122°)[1]) umkrystallisiert aus 10 ccm Eisessig. Auswaschen mit wenig Eisessig. Ausbeute 1,6 g völlig reines B., Schmelzpunkt 157°.

1,6 g B. + 1,6 g A. aus 10 ccm Eisessig. Fast reines B., Schmp. etwa 152°.

0,5 g B. + 2 g A. aus 6 ccm Eisessig. Fast reines B., Schmp. etwa 152°.

Wenn aber sehr viel Acetylverbindung zugegen ist und weniger Eisessig zur Umkrystallisation verwendet wird, werden die Krystalle auch mehr mit Acetylverbindung verunreinigt:

0,5 g B. + 2 g A. aus 4 ccm Eisessig. Schmp. etwa 130°.

0,3 g B. + 2 g A. aus 3 ccm Eisessig. Krystalle erst beim Abkühlen in Eis. Schmp. etwa 110°.

Es genügt recht wenig Acetylverbindung, um den Schmelzpunkt erheblich herabzusetzen. 5%: Schmp. etwa 135°. 10%: Schmp. etwa 125°. 20%: Schmp. etwa 110°.

Es scheint hiermit sichergestellt, daß die β-Verbindung von Thiele und Pickard ein mit etwa 5% Acetylderivat verunreinigtes Benzaldehyd-phenylhydrazon gewesen ist. Durch Elementaranalyse läßt sich diese Verunreinigung natürlich nicht nachweisen.

Bezüglich des Salicylaldehyd-phenylhydrazons decken unsere Ergebnisse sich ganz mit denen von Lockemann und Lucius[2]): Man bekommt bei der Darstellung nach Biltz und Grimm[3]) eine geringe Menge (etwa 1 g) eines Produktes vom Schmp. 138°, das bei Umkrystallisation aus Ligroin gewöhnliches Salicylaldehyd-phenylhydrazon (Schmelzpunkt 142°) und nicht ein Isomeres vom Schmp. 104° liefert.

---

[1]) V. Schroeder, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2097 (1884).

[2]) G. Lockemann u. F. Lucius, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1014 (1913).

[3]) H. Biltz u. A. Grimm, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2289 (1894).

Dipolmomente

Gemessen wurden die Dielektrizitätskonstanten und die Brechungsexponenten von Lösungen der Verbindungen in Benzol. Die Dipolmomente wurden nach der früheren benutzten Formel berechnet[1]). In der untenstehenden Tabelle bedeutet c die molare Konzentration der Lösung, ε_{20} ihre Dielektrizitätskonstante bei 20° C und Δn_C der Unterschied zwischen den Brechungsexponenten der Lösung und des Lösungsmittels.

	c	ε_{20}	Δn_C	P_M
α-Acetaldehyd-phenylhydrazon	0,3186	2,5752	0,00432	134,1
$\mu = 2{,}61$ D	0,1608	2,4287	0,00216	137,7
	0,0813	2,3575	0,00119	141,8
	0	2,2820		143
β-Acetaldehyd-phenylhydrazon	0,3152	2,5661	0,00396	132,0
$\mu = 2{,}58$ D	0,1594	2,4247	0,00192	135,7
	0,08086	2,3548	0,00094	139,0
	0			140
Aceton-phenylhydrazon	0,2718	2,5282	0,00270	135,1
$\mu = 2{,}68$ D	0,1363	2,4100	0,00136	144,1
	0,06876	2,3461	0,00068	145,3
	0,03477	2,3153	0,00032	151,0
	0			151
o-Nitrodiphenylamin (Schmp. 75°)	0,09276	2,4698	0,00298	301,2
$\mu = 4{,}13$ D	0,04682	2,3824	0,00164	325,0
	0,02369	2,3354	0,00084	346,1
	0			360
p-Nitrodiphenylamin (Schmp. 133°)	0,08650	2,6633	0,00266	646,1
$\mu = 5{,}82$ D	0,04374	2,4775	0,00166	680,3
	0,02214	2,3818	0,00094	699,3
	0			714
α-Nitroformaldehyd-phenylhydrazon	0,2394	2,5918	0,00730	182,2
	0,1184	2,4480	0,00365	205,4
$\mu = 3{,}34$ D	0,0592	2,3708	0,00178	225,4
	0			235
α-Benzoylformaldehyd-phenylhydrazon	0,1733	2,3651	0,00836	52,8
	0,08736	2,3259	0,00428	56,9
$\mu = 1{,}70$ D	0,04538	2,3051	0,00218	58,6
	0			61,0
β-Benzoylformaldehyd-phenylhydrazon	0,01001	2,2930	0,00045	155,8
$\mu = 2{,}72$ D				

[1]) K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. **225**, 108 (1935); **229**, 248 (1936).

Das β-Benzoylformaldehyd-phenylhydrazon ist sehr schwer löslich in Benzol und wurde deshalb nur in der einen, sehr niedrigen Konzentration gemessen. Der Wert des Dipolmoments ist deshalb nicht sehr genau; es ist jedoch ganz unzweifelhaft, daß er größer als für die α-Verbindung ist.

Beim β-Nitroformaldehyd-phenylhydrazon ändert sich die Dielektrizitätskonstante der Lösung so schnell (es dauert mindestens 10 Minuten, um die Substanz zu lösen), daß nur eine untere Grenze für das Dipolmoment angegeben werden kann. Es wurden in einem Versuch folgende Werte gefunden:

c	ε_{20}	Δn_C	P_M	μ
0,03815	2,4295	0,00122	595	5,3

Änderung der Dielektrizitätskonstante dieser Lösung mit der Zeit:

Min.:	30	60	120	150	1200
ε :	2,4238	2,4129	2,4012	2,3971	2,3690

Bei einem andern Versuch wurden folgende Werte gefunden:

c	ε_{20}	Δn_C	P_M	μ
0,02028	2,3719	0,00064	694	5,7

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kopenhagen

Einige Bemerkungen zur Definition der Tautomerie

Von **K. A. Jensen**

(Eingegangen am 22. August 1938)

Der quantenmechanische Begriff der „Resonanz“ oder „Mesomerie“ [1]) hat sich in mehreren Fällen als sehr wichtig für das Verständnis organisch-chemischer Strukturfragen erwiesen, so auch zur Klärung des Tautomeriebegriffes. Aus der Literatur der letzten Jahre geht jedoch hervor, daß der Tautomeriebegriff, wie er gewöhnlich gebraucht wird, noch mit einiger Unklarheit behaftet ist, und daß man oft nicht genügend zwischen Mesomerie und Tautomerie unterscheidet. Die folgenden, eigentlich sich von selbst darbietenden Bemerkungen könnten vielleicht nützlich sein, um die noch bestehenden Unklarheiten des Tautomeriebegriffes zu beseitigen.

Wenn für eine Verbindung zwei (oder mehrere) Strukturformeln möglich sind, die sich nur voneinander durch verschiedene Verteilung der Elektronen — also nicht durch verschiedene Lagen der Atomkerne — unterscheiden, kann unter gewissen Voraussetzungen (nämlich, daß der Energieunterschied der zwei Zustände kleiner als die mögliche „Resonanzenergie“ ist, und daß die zwei Zustände dieselbe Multiplizität besitzen) eine sogenannte „Resonanz“ oder „Mesomerie“ zwischen den beiden Strukturen eintreten, d. h. die wahre Elektronenverteilung entspricht einem Zwischenzustand zwischen den beiden Strukturen und die Konstitution des Moleküls kann nicht durch eine einzige Formel wieder-

[1]) Vgl. L. Pauling u. E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics (New York 1935); H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie (Wien 1937); E. Hückel, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen (Berlin 1938); C. K. Ingold, Chem. Reviews **15**, 225 (1934); F. Arndt u. B. Eistert, Z. physik. Chem. Abt. B **31**, 125 (1935); Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2381 (1936); L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **58**, 96 (1936).

gegeben werden. (Da das Elektron teils Wellen- und teils Korpuskelcharakter hat, kann man die Mesomerie sowohl als Zwischenzustand wie als eine Schwingung zwischen zwei Zuständen auffassen. Die erwähnte Eigenschaft des Elektrons macht es aber auch grundsätzlich unmöglich, den einzelnen Zustand physikalisch nachzuweisen, so daß es außer Zweifel ist, daß die Mesomerie in Praxis als Zwischenzustand aufzufassen ist.)

Die Bedeutung der Mesomerie für das klassische Beispiel der Tautomerie, die Tautomerie des Acetessigesters, ist ausführlich in einer Arbeit von Arndt und Eistert[1]) auseinandergesetzt. Es genügt deshalb, dieses Beispiel ganz kurz zu besprechen.

Die beiden möglichen Formen des Acetessigester-ions[2])

$$CH_3.CO{-}\bar{C}H.COOC_2H_5 \quad \text{und} \quad CH_3.\bar{C}O{=}CH.COOC_2H_5$$

unterscheiden sich nur durch die Verteilung der Elektronen und können ohne Änderung der Lagen der Atomkerne ineinander übergehen, d. h. sie sind mesomer. Es gibt also nur ein Acetessigesterion, und dieses entspricht einem Zwischenzustand zwischen den obenstehenden Formeln. Durch diese Mesomerie erklärt sich nun auch die Bildung von sowohl C-Alkyl- als O-Alkyl-derivate des Acetessigesters, und alle früheren Hypothesen (z. B. über intermediäre Additionsprodukte von Alkyljodid und Natriumacetessigester) werden hinfällig. Daß auch zwei Formen des Acetessigesters selbst vorkommen, könnte man als eine rein sekundäre Erscheinung betrachten, der keine größere prinzipielle Bedeutung zukommt als z. B. das Vorkommen von zwei Methylderivaten des Acetessigesters. Es scheint jedoch natürlicher, von dem Acetessigester selbst und nicht von dem Ion auszugehen; die Dissoziation wird dann der primäre Prozeß. Die Enolform zeigt jedoch auch ohne Abspaltung eines Wasserstoffiones die Mesomerieerscheinung; der Beitrag der mesomeren Form $CH_3.C(=\dot{O}H){-}\bar{C}H.COOC_2H_5$ zur Struktur der Enolform ist allerdings sehr gering. Da die

[1]) F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2381 (1936).

[2]) Man hat viel darüber diskutiert (vgl. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie), ob das Natriumsalz des Acetessigesters eine O-Metall- oder C-Metall-Verbindung ist. Diese Diskussion ist aber gegenstandslos, da das Salz eine Ionenverbindung ist; das Natriumion vermag keine homöopolare Bindungen zu bilden.

Gruppe $=\overset{+}{O}H$ stark sauer und die Gruppe $-\overset{-}{C}H-$ stark basisch ist, ruft diese Mesomerie eine Verstärkung des Säurecharakters der Enolform (bekanntlich sind Enole stärkere Säuren als die Alkohole) und zugleich eine Verstärkung ihres Basencharakters hervor. Die Mesomerie findet jedoch in so geringem Maß statt, daß die Basenstärke der CH-Gruppe stets überaus gering ist; ein direkter Übergang der Enolform in die Ketonform, der als eine Selbstneutralisation der Enolform aufgefaßt werden kann, findet deshalb nicht mit meßbarer Geschwindigkeit statt, weil die Neutralisation von überaus schwachen Basen auch ein sehr langsamer Prozeß ist[1]). Dies ist die Erklärung dafür, daß die beiden Formen bei Abwesenheit von Katalysatoren vollständig beständig sind. (Bei den Phenolen ist zu erwarten, daß die analogen mesomeren Strukturen größere Bedeutung haben; vgl. daß man nicht von Phloroglucin die Enol- und Ketonform getrennt isolieren kann.)

Während die eigentlichen Enole im allgemeinen nicht direkt in die Ketonformen übergehen können, verhalten sich die stickstoffhaltigen Verbindungen mit der Gruppe $HO-\overset{|}{C}=N-$ wesentlich anders, weil das Stickstoffatom von dem dreiwertigen in den „fünfwertigen“ (Ammonium-) Zustand übergehen kann:

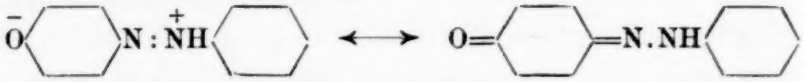
$$HO-\overset{|}{C}=N- \rightleftarrows \overset{-}{O}-\overset{|}{C}=\overset{+}{N}H- \longleftrightarrow O=\overset{|}{C}-NH-$$

Wenn die Hydroxylgruppe deutlich sauer und das Stickstoffatom deutlich basisch ist — wie es gewöhnlich der Fall sein wird —, wird die Enolform schnell bis zum Gleichgewicht in die Zwitterionenform (oder richtiger in das angeführte mesomere System) übergehen, und die getrennte Isolierung der Keton- und Enolform wird dann eine ebenso unmögliche Aufgabe wie z. B. die Isolierung der Zwitterionenform und der Aminosäureform einer Aminosäure[2]). Beispiele hierfür ist die Tautomerie

[1]) Der Neutralisationsprozeß ist nur bei Säuren und Basen, die eine gewisse Stärke besitzen, ein praktisch momentaner Prozeß. Vgl. K. J. Pedersen, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-fys. Medd. XII, 1 (1932).

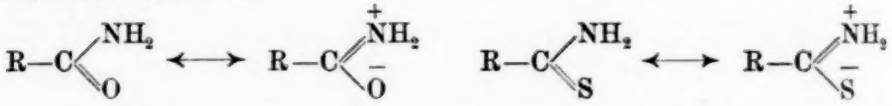
[2]) Man konnte übrigens auch mit gutem Recht diesen Fall zu den Tautomerieerscheinungen rechnen. Die Aminosäureester sind Derivate der einen, die Betaine Derivate der anderen tautomeren Form.

der Amide und die Lactam–Lactim-Tautomerie (Harnsäure, Isatin, Oxypyridine usw.). Wahrscheinlich gilt dasselbe auch für die Oxyazoverbindungen[1]), in welchen die Azogruppe zwar sehr schwach basisch ist, aber wahrscheinlich stark genug, um mit meßbarer Geschwindigkeit ein Proton anzulagern, um dadurch in folgende mesomere Systeme, d. h. in einen Chinonphenylhydrazon überzugehen:



Dagegen ist das erste Stickstoffatom einer iso-Diazosäure, Ar.N:NOH, so schwach basisch, daß die Anlagerung eines Protons langsam genug geschieht, um die Isolierung der Diazosäure und des tautomeren Nitrosamins je zu ermöglichen.

Besonders interessant erscheint bei den stickstoffhaltigen Verbindungen die Tautomerie der Amide und Thiamide, eben weil die Anschauungen hierüber immer stark auseinander gingen[2]). Man hat in diesen Verbindungen Mesomerie zwischen folgenden Formen:



Diese Mesomerie erklärt alle Erscheinungen, die bisher als Folgerungen einer Tautomerie erklärt wurden, z. B. die Bildung von sowohl N- als O- (bzw. S-) Derivaten[3]), die Oxydation von Thiamiden zu Disulfiden und die Bildung von Metallverbindungen der Thiamide.

Letztere werden immer aus einer Thiolform der Thiamide abgeleitet; aber in Wirklichkeit wird das Wasserstoffatom, das mit Metall

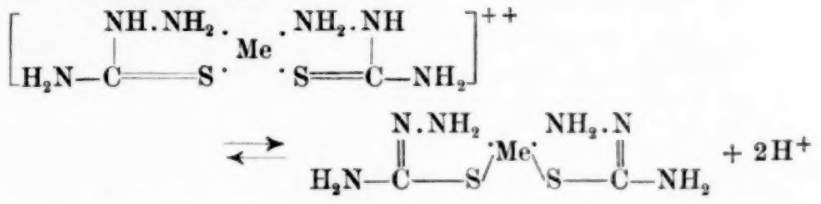
---

[1]) Vgl. R. Kuhn u. F. Bär, Liebigs Ann. Chem. **516**, 143 (1935).

[2]) Vgl. A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 661 (1931); Ramart-Lucas u. M. Grunfeld, Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 478 (1937); M. Freymann u. R. Freymann, Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 944 (1937); K. v. Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 964 (1937); A. Clow, Trans. Faraday Soc. **33**, 381 (1937).

[3]) In den Salzen der S-Alkylderivate herrscht im Kation Mesomerie zwischen einer Sulfonium- und einer Ammonium-form:

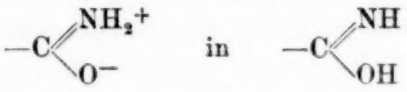
ersetzt wird, wahrscheinlich immer direkt von der Aminogruppe abgespalten. Dies geht u. a. aus dem Verhalten der vom Verfasser untersuchten Thiosemicarbazidverbindungen[1]) hervor, wo man folgende reversible Säure-Basen-Gleichgewicht hat:

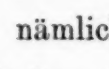


Die direkte Abspaltung eines Wasserstoffions von der NH-Gruppe erklärt sich befriedigend durch die Mesomerie des Komplex-ions:

In der letzteren Form ist die NH-Gruppe in der Ammoniumform und kann ebenso wie NH_4^+ ein Wasserstoffion an eine Base abgeben.

Daß die Zwitterionenformel von Bedeutung für die Struktur der Amide und Thiamide ist, geht aus ihren großen Dipolmomenten[2]) hervor und ferner daraus, daß der C–N-Abstand kleiner als der für eine Einzelbindung berechneten Wert ist[3]). Der Beitrag dieser Formel zu ihrer Struktur ist aber im allgemeinen gering und ist insbesondere ganz verschwindend in den N-Alkylderivaten. Eine Tautomerie entsprechend der Übergang von



ist natürlich grundsätzlich möglich. Es hat deshalb keinen Sinn zu fragen, ob die Amide enolisiert sind, sondern nur wieviel sie enolisiert sind. Es kann nun gefolgert werden, daß diese Enolisierung im allgemeinen außerordentlich gering sein wird; in  hat nämlich die OH-Gruppe starke Säurecharakter (wie in einer Carbonsäure), aber die NH-Gruppe

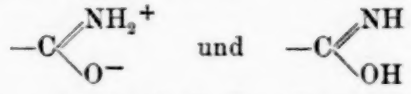
[1]) K. A. Jensen u. E. Rancke-Madsen, Z. anorg. allg. Chem. 219, 243 (1934); 227, 25 (1936); K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. 221, 6, 11 (1934).

[2]) E. C. E. Hunter u. J. R. Partington, J. chem. Soc., London 1933, 87; W. D. Kumler u. C. W. Porter, J. Amer. chem. Soc. 56 2549 (1934).

[3]) L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 18, 293 (1932).

ist stark basisch (wie in den Imidoäthern); es ist deshalb zu erwarten, daß das Gleichgewicht

fast vollständig gegen links liegt. Einerseits ist also der Beitrag der Zwitterionenformel zur Struktur der Amide gering und andererseits ist der Übergang der Zwitterionenform in die Enolform gering; es kann deshalb gefolgert werden, daß die Menge der letzteren im allgemeinen verschwindend sein wird. Tatsächlich ist es auch niemals gelungen, eine Enolform bei den Amiden und Thiamiden nachzuweisen. Es soll hier ausdrücklich hervorgehoben werden, daß ein derartiger Nachweis nur durch den spektroskopischen Nachweis einer OH-Schwingung geschehen kann (im Ultrarot- oder Raman-Spektrum). Siedepunkt- und Schmelzpunktverhältnisse, Refraktometrie, Magnetische Messungen[1]) und Absorptionsspektren im Sichtbaren und Ultraviolett gestatten nicht zwischen den Formeln



zu unterscheiden. Auch für den Raman-spektroskopischen Nachweis liegen die Verhältnisse nicht günstig, weil aus nicht völlig verstandenen Gründen eine OH-Schwingung selbst in notorischen Enolformen kaum nachweisbar ist[2]). Dieser Mangel an Methoden zum Nachweis der Enolform hat insofern geringere Bedeutung, als aus dem obenstehenden mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden kann, daß die Menge der Enolform (vielleicht mit Ausnahme von speziell substituierten Amiden) außerhalb der Grenze des Nachweisbaren liegt. Da die Tautomerie ferner ganz ohne Bedeutung für das „tautomere Verhalten" der Verbindungen ist, dürfte es sich empfehlen das tautomere Verhalten dieser Verbindungen immer vom Standpunkt der Mesomerie und nicht vom Standpunkt der Tautomerie zu behandeln.

---

[1]) Die Ergebnisse von A. Clow (a. a. O.) lassen sich z. B. sehr gut auf Grundlage der normalen Amidform und deren Resonanzform deuten.

[2]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman Effekt (Berlin 1931), S. 243; C. E. H. Bawn, J. chem. Soc., London 1932, 1189.

Ähnliches gilt für Harnstoff und Thioharnstoff (nur daß die beiden NH_2-Gruppen natürlich gleichwertig sind). Wesentlich anders liegen dagegen die Verhältnisse bei einigen cyclischen Derivaten des Harnstoffs z. B. Barbitursäure- und Harnsäurederivate. Hier ist einerseits zu erwarten, daß die C–N-Bindungen in wesentlich höherem Grad als in den Amiden Doppeltbindungscharakter haben, wegen der Tendenz zur Bildung eines „aromatischen" Ringsystems, und ferner ist zu erwarten, daß die Enolform nur in geringem Grad in das Zwitterion übergeht; einfach deshalb, weil die OH-Gruppen der Enolform nur schwache Säurecharakter (wie die Phenole) und die Stickstoffatome nur schwache Basencharakter (wie Pyridin) haben, also ganz anders als bei den einfachen Säureamiden. Es dürfte deshalb in mehreren Fällen eine nachweisbare Tautomerie vorliegen. Tatsächlich haben auch die Untersuchungen von Biltz für mehrere Harnsäurederivate einen solchen Nachweis gebracht[1]).

Aus obenstehendem geht hervor, daß die Tautomerie oft auf Mesomerie zurückgeführt werden kann und man könnte deshalb geneigt sein, allgemein die Tautomerieerscheinungen vom Standpunkt der Mesomerie zu behandeln, wodurch die Tautomerie auf die — ja auch ursprünglich von van Laar behauptete — Möglichkeit von zwei Strukturformeln derselben chemischen Verbindung zurückgeführt worden wäre. Wie aber aus dem folgenden Beispiel hervorgeht, läßt dies sich nicht allgemein tun.

Bei dem Übergang einer Nitroverbindung R_2CHNO_2 in deren aci-Form geschieht folgendes[2]):

$$R_2CHNO_2 \rightleftarrows R_2\bar{C}{-}NO_2 + H^+,$$

$$R_2\bar{C}{-}NO_2 \rightleftarrows R_2C{=}NOO^-,$$

$$R_2C{=}NOO^- + H^+ \rightleftarrows R_2C{=}NOOH.$$

[1]) H. Biltz, J. prakt. Chem. [2] **145**, 65 (1936). Die Zurückweisung [H. Biltz, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2750 (1936)] der entgegenstehenden Befunde [H. Fromherz u. A. Hartmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2420 (1936)] ist unzweifelhaft berechtigt.

[2]) Ebenso wie beim Acetessigester ist der primäre Prozeß die Dissoziation und nicht, wie früher allgemein angenommen wurde, die Enolisierung. Vgl. auch K. J. Pedersen, a. a. O. und J. physic. Chem. **38**, 581, 601 (1934).

Es ist nun sehr wichtig zu beachten, daß die beiden Ionen der zweiten Gleichung nicht mesomer sein können, weil sie nicht dieselbe räumliche Konfiguration besitzen, also sich nicht nur in der Elektronenverteilung, sondern auch in der Lage der Atomkerne voneinander unterscheiden. Das erste Ion muß tetraedrisch sein (ein Ion R_3C^- ist ja isoster mit dem Sulfoniumion R_3S^+), das zweite aber plan (wegen der Doppeltbindung). Die Ionen müssen also je eine selbständige Existenz haben. Geht man von einer optisch aktiven Verbindung $R'R''CHNO_2$ aus, wird also beim Zusatz von Alkali erst ein optisch aktives Ion gebildet, das erst durch Umlagerung in das isomere Ion seine Aktivität verliert. Unter geeigneten Versuchsbedingungen (niedrige Temperatur und ein Lösungsmittel, worin das erste Ion durch Solvatbildung stabilisiert ist) sollte es möglich sein eine optisch aktive, alkalische Lösung zu erhalten. Bekanntlich ist dies in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Kuhn u. a.[1]). Dieses Beispiel zeigt sehr deutlich, daß die Tautomerie sich nicht immer auf Mesomerie zurückführen läßt. Wahrscheinlich gibt es auch andere Beispiele, z. B. bei der Ring–Ketten-Tautomerie. Die Tautomerie läßt sich deshalb nur in der gewöhnlichen Weise definieren, nämlich als eine Isomerie, die dadurch ausgezeichnet ist, daß die isomeren Formen leicht (jedenfalls bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren) ineinander übergehen. So oft aber die Tautomerie sich auf Mesomerie zurückführen läßt, ist es sehr wichtig diese Tatsache zu berücksichtigen, da dadurch viele Mißverständnisse und Unklarheiten der alten Theorie vermieden werden.

---

[1]) R. Kuhn u. H. Albrecht, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1297 (1927); R. L. Shriner u. J. H. Young, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3332 (1930).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

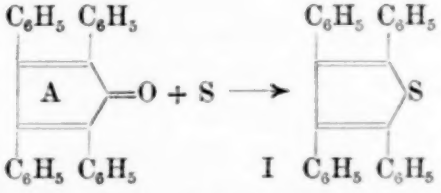
Abkömmlinge des Tetraphenylthiophens

(Hocharylierte, VII)[1]

Von **W. Dilthey, Emmi Graef, H. Dierichs** und **W. Josten**

(Eingegangen am 30. August 1938)

In verschiedenen Mitteilungen wurde gezeigt, wie leicht man durch Diensynthese aus den tieffarbigen arylierten Fünfringketonen zu hocharylierten Benzolkohlenwasserstoffen kommen kann[2]. Die Reaktion verläuft meistens unter CO-Entbindung. Aber nicht allein Äthylene und Acetylene können addiert werden, auch mancher Heterocyclus läßt sich erhalten, z. B. aus Tetracyclon A und Schwefel das bekannte Tetraphenylthiophen I.



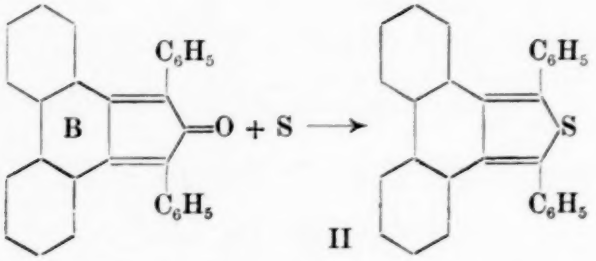
I

Die Übertragung dieser Reaktion auf die anderen tieffarbigen Ketone hatte nur teilweise Erfolg. Beim Acecyclon

[1]) VI. Mitteilung: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 974 (1938).

[2]) Da derartige hochphenylierte Benzolderivate krebserregende Wirkung haben, ist das Interesse an diesen Stoffen gewachsen. In den kurzen Mitteilungen ist über die Darstellungsmethode zu knapp berichtet worden. Es sei daher erwähnt, daß nach dem altbewährten Verfahren von O. Diels und K. Alder gearbeitet wurde, d. h. man erhitzte eine Mischung oder Lösung der Komponenten so hoch und so lange, bis sie vollständig miteinander reagiert hatten. Bei gasförmigen Reaktionsteilnehmern (z. B. Acetylen) wurden diese in die Schmelze des Ketons so lange bei steigender Temperatur eingeleitet, bis Entfärbung eingetreten war. Bei der Empfindlichkeit mancher Ketone gegenüber Sauerstoff muß manchmal in indifferentem Gas (CO_2, N_2) gearbeitet werden.

gelang es noch nicht, das entsprechende Thiophen zu fassen und beim Phencyclon B zeigte sich zunächst eine gewisse Komplikation.



II

Phencyclon ist dasjenige Cyclopentadienon, das am leichtesten nach allen Richtungen reagiert. So auch mit Schwefel. Die Schwefelschmelze führt nach Schema II zwar zum 3,4-Biphenylen-2,5-diphenylthiophen, sie muß aber vorsichtig gehandhabt werden, um Verharzungen zu vermeiden. Die leichte Einwirkung von Schwefel auf Phencyclon zeigt sich aber besonders dadurch, daß Schwefel sogar in Lösungsmitteln auf Phencyclon einwirkt. In Schwefelkohlenstoff geht der Umsatz allerdings sehr langsam vor sich. Beim Sieden von 5 g Phencyclon und 5 g Schwefel in 125 g Chlorbenzol aber ist nach etwa 9 Stunden die grüne Farbe nahezu verschwunden. Es scheidet sich ein farbloser Körper aus, der mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und dann rasch aus Anisol umkrystallisiert wird. Farblose, derbe Krystalle. Der Schmelzpunkt der Substanz hängt von der Art des Erhitzens ab. In ein auf 290° vorerhitztes Bad eingetaucht, schmilzt er bei 298—299°, sonst bei 295—296°. Wenn er frei ist von grünem Keton, besitzt er keine Halochromie. Kohlenoxyd entweicht bei dieser Reaktion nicht. Mit dem von Genvresse[1]) beschriebenen Reaktionsprodukt von Schwefel mit Benzol unter dem Einfluß von $AlCl_3$ ist er nicht identisch.

Der Analyse nach handelt es sich um ein Addukt von 4—4,5 Atomen Schwefel an ein Phencyclon.

$C_{29}H_{18}OS_{4,5}$	Ber. C 66,1	H 3,4	S 27,3
	Gef. „ 66,2	„ 3,5	„ 27,1

Die nähere Untersuchung dieses Stoffes steht noch aus.

---

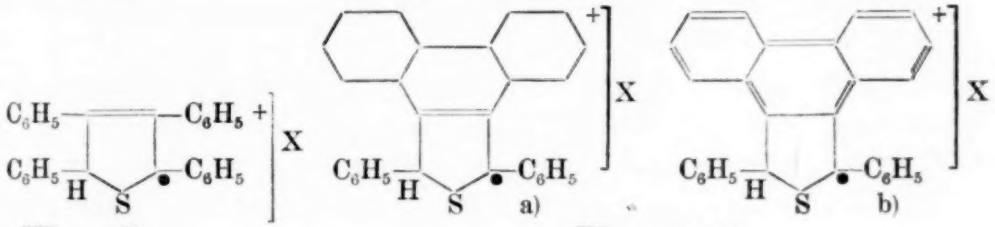
[1]) Bull. Soc. chim. France [3] **17**, 599 (1897).

Dieses Additionsprodukt wird in der Hitze (320°) zersetzt unter Entwicklung eines Gasgemisches, das aus CO und wahrscheinlich O=C=S besteht, ersteres bleibt beim Auffangen über Kalilauge unverändert, letzteres zersetzt sich dabei in CO_2 und H_2S (Bleiacetatpapier). Die Schmelze enthält reichlich verharzte Produkte, doch konnten aus ihr fast 20% ganz reines Biphenylen-diphenylthiophen II, Schmp. 204°, gewonnen werden.

Die Halochromie des Tetraphenylthiophens und seiner Derivate

Die Angabe von E. Baumann und M. Klett[1]), daß Thionessal mit konz. Schwefelsäure eine Rotfärbung gebe, konnte nicht bestätigt werden, sie muß wohl auf einer nicht erkannten Beimengung beruht haben.

Eine Halochromie des Tetraphenylthiophens wäre aber durchaus möglich, indem sich die Säure an den Enden des konjugierten Systems anlagerte entsprechend z. B. Formel III,



III gelb IV orangerot

sie könnte aber nur von gelber, keinesfalls von roter Farbe sein. Trägt man reines Tetraphenylthiophen in konz. Schwefelsäure ein, so tritt keinerlei Farberscheinung auf, da keine Lösung erfolgt. Erwärmt man gelinde oder läßt einige Zeit stehen, so tritt eine gelbe Lösungsfarbe auf. Filtriert man die Lösung auf Eis, so fällt Thionessal wieder aus. Dasselbe ist der Fall, wenn man eine Lösung von Thionessal in Acetanhydrid vorsichtig mit konz. Schwefelsäure versetzt, am besten unterschichtet; es tritt Gelbfärbung auf und mit Wasser wird Thionessal zurückerhalten. Allerdings darf man bei diesen Versuchen nicht zu stark erwärmen, da sonst Sulfierung oder tiefergreifende Veränderung eintritt.

---

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3307 (1891).

Wenn auf Grund dieser Beobachtung dem Tetraphenylthiophen I eine nur sehr schwach ausgeprägte Basizität mit blaßgelber Salzfarbe zugeschrieben wird, so geschieht dies nicht zuletzt der ausgesprochenen Halochromie wegen, die das Biphenylen-diphenylthiophen II zeigt. Diese Substanz ist als Dehydrierungsprodukt von I ein Biphenyl- und Phenanthrenderivat. Der hierbei neu auftretende Ringschluß bringt bei diesen Stoffen ganz allgemein eine bathochrome Wirkung mit sich. So ist z. B. Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) von roter, sein Dehydrierungsprodukt Biphenylen-diphencyclopentadienon (Phencyclon) jedoch von grüner Grundfarbe. Einen analogen Farbsprung zeigt die Halochromie; die des Tetracyclons ist violett, die des Phencyclons grün. Es liegt daher durchaus im Rahmen dieser Erfahrungen, wenn die Halochromie des Tetraphenylthiophens I als gelb, die des Biphenylendiphenylthiophens II als orangerot beobachtet wird. Diese Salzfarbe kann nach Formel IVa oder b aufgefaßt werden, wobei IVb den Farbsprung sinnfälliger erscheinen läßt. Salzformeln mit Säureaddition an einer Äthylenlücke oder am S-Atom seien nicht weiter diskutiert.

Eine weitere Stütze erhält das Gesagte durch die Beobachtung, daß 2-(4′-Methoxy)-thionessal (vgl. Versuchsteil) sich in konz. Schwefelsäure sofort mit intensiv gelber Farbe löst. Die Einführung einer Methoxygruppe in das Tetraphenylthiophen hat also die normale Wirkung eines Auxochroms ausgeübt, und zwar erstens die Basizität erhöht und zweitens die Salzfarbe intensiviert.

Weitere Derivate des Tetraphenylthiophens mit Halochromieerscheinungen werden später beschrieben.

Versuchsergebnisse

3,4-Biphenylen-2,5-diphenylthiophen (Formel II)

Eine innige Mischung von 20 g Phencyclon und 6 g Schwefel werden unter Kohlendioxyd in ein auf etwa 290° vorgeheiztes Salzbad eingetaucht. Nach der lebhaften Reaktion steigert man die Temperatur langsam auf 320°. Nach Aufhören der Blasenbildung wird die Masse mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei erhebliche Schmieren zurückbleiben.

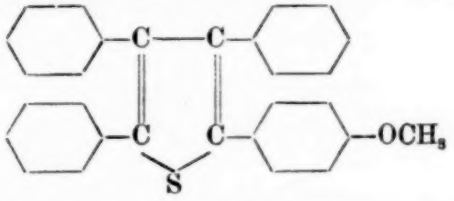
Der nach Abdestillieren der größeren Menge des Schwefelkohlenstoffs auskrystallisierende Rohkörper (7,5 g) wird durch mehrmaliges Umlösen aus Ligroin (eventuell mit etwas Tierkohle) von Schwefel und anderem befreit und bildet schließlich schöne, fast farblose Nadeln vom Schmp. 204°. Ausbeute 5,3 g an ganz reinem Produkt. Seine Lösungsfarbe in H_2SO_4 konz. ist orangerot.

3,90 mg Subst.: 12,475 mg CO_2, 1,69 mg H_2O; Dr. Tiedke, Hamburg. — 4,534 mg Subst.: 14,455 mg CO_2, 1,91 mg H_2O; Dr. Schoeller, Berlin. — 0,0947 g Subst.: 0,0567 g $BaSO_4$. — 0,2531 g Subst.: in 30 g Nitrobenzol 0,174° Depr.

$C_{28}H_{18}S$	Ber.	C 87,05	H 4,65	S 8,3	M 386
	Gef.	„ 87,2, 86,95	„ 4,85, 4,71	„ 8,2	„ 340

Dieses Dehydrothionessal ist nicht identisch mit einem Körper, Schmp. 260°, den W. Steinkopf[1]) durch Verbacken von Thionessal mit Aluminiumchlorid erhalten und für den er Formel II, die aber wohl für das vorliegende Thiophen reserviert bleiben muß[2]), mit in Erwägung gezogen hat.

2-(4'-Methoxyphenyl)-3,4,5-triphenylthiophen,



1,5 g 2-Anisyl-3,4,5-triphenylcyclopentadienon[3]) werden mit 0,3 g Schwefel verrieben und unter Aufleiten von Kohlensäure in einem Kölbchen im Salzbad zusammen geschmolzen. Bei 290° (Temp. im Salzbad) tritt lebhafte Gasentwicklung und Geruch nach Schwefelwasserstoff ein. Die Schmelze wird bis 320° erhitzt, dabei läßt die Gasentwicklung nach und die zuerst dunkelblaue Schmelze wird dunkelbraun.

Die Schmelze wird nach dem Erkalten aus dem Kölbchen mit Benzol herausgelöst und durch Kochen mit Tierkohle vom

---

[1]) Liebigs Ann. Chem. **519**, 297 (1935).

[2]) Vgl. die unlängst mitgeteilte Synthese dieses Thiophens aus 9,10-Dibenzoylphenanthren mit Phosphorpentasulfid. Heteropolare, 33: J. prakt. Chem. [2] 1938 im Druck.

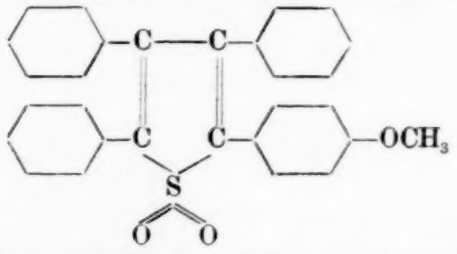
[3]) Vgl. Heteropolare, 24: J. prakt. Chem. [2] **141**, 331 (1934).

Harz befreit. Mit Methylalkohol läßt sich nach dem Filtrieren die Substanz fällen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren, zuletzt aus Eisessig, ist der Schmelzpunkt der in ganz farblosen Nadeln krystallisierenden Substanz 161°. Die Substanz zeigt gelbe Halochromie in konz. Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 50%.

31,81 mg Subst.: 96,73 mg CO_2, 14,98 mg H_2O.

$C_{29}H_{22}OS$ Ber. C 83,26 H 5,26 Gef. C 82,93 H 5,27

2-(4'-Methoxyphenyltriphenylthiophen-1-dioxyd,



Das α-4-Methoxytetraphenylthiophen läßt sich leicht in siedendem Eisessig mit Perhydrol in das Sulfon überführen. Die aus Eisessig umkrystallisierten derben, gelben Nadeln schmelzen bei 237°. Ihre Halochromie in konz. Schwefelsäure ist grünblau.

35,47 mg Subst.: 100,10 mg CO_2, 15,22 mg H_2O.

$C_{29}H_{22}O_3S$ Ber. C 77,33 H 4,88 Gef. C 76,97 H 4,8

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig, Technologische Abteilung

Über die Verwendungsmöglichkeit des Lignins zur Herstellung von Aktivkohlen

Von **B. Rassow** und **Reinh. Lüde**

(Eingegangen am 31. August 1938)

Die neueren Methoden, Holz und Holzabfälle für Zwecke der Ernährungswirtschaft und der Technik nutzbar zu machen, gehen darauf aus, die Cellulose der Hölzer durch Hydrolyse[1]) zu löslichen, verdaulichen und vergärbaren Kohlenhydraten abzubauen, während die Ligninsubstanzen[2]) als solche zurückbleiben. Man gewinnt auf diese Weise den Holzzucker. Nach dem Bergius- und Scholler-Tornesch-Verfahren zur Holzverzuckerung fallen nun nicht unbeträchtliche Mengen von Ligninrückständen an. So werden z. B. nach Scholler aus 100 kg Holz (Nadelholztrockensubstanz) neben 24 Liter durch Vergärung des Hydrolysats gebildeten Äthanols (100%-ig) 30 kg Trockenlignin gewonnen. Diese Rückstände, wie auch die der Zellstoff-Fabriken und verwandter Betriebe, warten noch immer auf eine lohnende Aufarbeitung. Wohl hat man verschiedentlich versucht, das Lignin praktisch auch in größeren Mengen zu veredeln und nutzbringend zu verwerten, doch waren diesen Versuchen nicht immer die erwarteten Erfolge beschieden. So wird es z. B. als Zusatz zur Herstellung von Kunststoffen empfohlen, nachdem man seine Sperrigkeit und ungenügende Elastizität durch eine Vorbehandlung mit Alkalien weitgehend

[1]) Vgl. u. a. Bergius, Verzuckerung des Holzes nach dem Holzhydrolyseverfahren, Angew. Chem. **46**, 424 (1933); H. Scholler, Chemie im Dienste der deutschen Rohstoffversorgung, Chem. Ztg. **60**, 293 (1936).

[2]) Vgl. H. Wislicenus u. H. Hempel, Fructose als Urbaustoff des Lignins, Cellulosechem. **14**, 149—168 (1933); F. Ehrlich, Cellulosechem. **11**, 161 (1930); Dissertation R. Lüde, Leipzig 1931, S. 11.

beseitigt hat. Weiter wurde versucht, das Lignin zu chemisch wohldefinierten Produkten abzubauen oder zu zerlegen — es sei hier an die Versuche zur Vanillingewinnung erinnert — um daraus wertvolle Stoffe zu erhalten. Ferner versuchte man es auch mit Farbstoffkupplungen oder dachte an eine großzügige Milchsäuregärung mit Hilfe von Lignin[1]) u. a. m. Am brauchbarsten und aussichtsreichsten erschienen noch die Methoden und Verfahren, das Lignin bzw. die verschiedensten Ligninabfälle unter mehr oder minder großem Druck und unter teilweiser Verwendung teeriger Bindemittel zu brikettieren, um sie dann in dieser Form als Brennstoff oder auch als Holzkohlebriketts auszunutzen. Der Heizwert des Lignins beträgt etwa 6000 cal, und es soll sich der Kraftbedarf einer Holzverzuckerungsanlage System Tornesch im wesentlichen mit dem anfallenden Lignin decken lassen. Doch unter Berücksichtigung dessen, daß bei uns einmal genügend und hochwertigere Brennmaterialien vorhanden sind, gingen wir von der Überlegung aus, auf möglichst einfachem Wege und mit den einfachsten Hilfsmitteln zu versuchen, ein ebenso billiges wie brauchbares Veredlungsprodukt zu gewinnen, das entweder als Ersatz teurer einzuführender Produkte dienen könnte oder zumindest eine bessere Ausnützung unserer an sich schon recht beschränkten Abfallhölzer (unter Ausschluß allen gesunden Holzes für diese Zwecke) gestatten müßte. Wir gingen weiter von der Beobachtung aus[2]), daß auch aus besonders ligninreichen Pflanzenteilen, wie es die Nußschalen der brasilianischen Babassunüsse sind, u. U. eine gute Aktivkohle zu gewinnen ist. Unter Beachtung der Tatsachen, daß schon das Ausgangsmaterial für die Holzverzuckerung zumeist Holzabfälle geringen Wertes sind, denen durch Hydrolyse weiter ihr Bestes, nämlich die Cellulose, entzogen wird, während die verholzenden Substanzen, die Ligninsubstanzen, anfallen und diese nunmehr wiederum das Ausgangsmaterial für unsere Versuche darstellten, haben wir die Hoffnungen und Erwartungen auf eine besonders hochwertige Aktivkohle schon aus diesem Grunde nur bescheiden angesetzt. Wie die folgenden

[1]) W. Freise, C. 1934, I, 638.

[2]) Vgl. R. Lüde, Die brasilianische Babassupalme und das Babassukernöl, Fettchem. Umschau 41, 51—53 (1934).

Versuchsberichte zeigen ist es jedoch möglich, auch aus diesem Material noch eine recht brauchbare und allgemein verwendungsfähige Aktivkohle zu erhalten.

Als Ausgangsmaterial für unsere sämtlichen Versuche diente das sogenannte „Tornesch-Lignin", ein graubraunes und lockeres Pulver von faserigem Gefüge, das schon nach kurzem oxydativen Stehen an der Luft einen mehr rötlichen Farbton annahm. Es kam luftgetrocknet und fein gesiebt zur Anwendung (144 Maschen je Quadratzentimeter). Es wurde absichtlich auf eine weitere Vorbehandlung des Lignins verzichtet, um bei einer evtl. technischen Verwertung von vornherein möglichst alle Verteuerungen, wie sie eine Extraktion oder andere Maßnahmen zwangsläufig mit sich bringen, auszuschließen.

Der Feuchtigkeitsgehalt des lufttrockenen Lignins betrug 5% H_2O (bei 105° C getrocknet), während der Aschegehalt zwischen 1,6—1,8% oxydierter Asche schwankte. Die Asche enthielt erhebliche Mengen eines feinen Sandes, der sichtlich durch eine äußerliche Verunreinigung des Ausgangsmaterials bei der Verzuckerung in das Lignin gelangt war.

Es wurde nun zunächst eine Reihe von Verkohlungen vorgenommen nach Methoden, wie sie insbesondere auch für cellulosereiche Materialien schon verwendet werden oder in Vorschlag gebracht worden sind.

Die Herstellung der einzelnen Kohlenmuster

a) Gewöhnliche Ligninkohle

In einem nur lose bedeckten Eisentiegel werden 50 g Lignin 2 Stunden lang auf dunkle Rotglut erhitzt. Es empfiehlt sich, anfangs möglichst vorsichtig zu verschwelen, um ein Heraustreiben der Ligninmasse aus dem Tiegel zu vermeiden. Ausbeuterückstand: 17 g, d. i. 34% Kohle. Die Kohle stellt eine poröse, koksähnliche Masse von grauschwarzem Aussehen mit geringem Glanze dar, die sich im Achatmörser leicht zerreiben läßt; die Struktur ähnelt noch der des faserigen Ausgangsmaterials.

b) $ZnCl_2$-Ligninkohle

In eine 25%-ige Lösung von $ZnCl_2$ wird soviel Lignin eingetragen, als eine gleichmäßige und sämige Paste erfordert.

Unter mäßigem Erwärmen auf dem Wasserbade läßt man 3—4 Stunden stehen, trennt dann in einer Jenaer Glasfrittennutsche die überschüssige Flüssigkeit ab und trocknet auf einem Tonteller vor. Im bedeckten Eisentiegel erhitzt man etwa 2 Stunden auf dunkle Rotglut und wäscht nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt mit heißem Wasser gut aus. Es wird, wie auch alle übrigen Kohlenmuster, an der Luft getrocknet und staubsicher aufbewahrt.

c) Eine andere Partie des unter b) erhaltenen Reaktionsprodukts wird noch mit konz. Salzsäure ausgekocht und ebenfalls mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen.

d) Kieselgel–Ligninkohle

In eine Natriumsilicatlösung, $d_{15} = 1{,}0501$, wird so viel Lignin eingetragen, bis daß ein dünner Brei entsteht. Man erhitzt das Gemisch unter häufigem Umrühren 3—4 Stunden auf dem siedenden Wasserbade und gab dann möglichst schnell eine berechnete Menge 2n-Salzsäure hinzu, so daß die Flüssigkeit gerade noch alkalisch reagierte. Das auf diese Weise niedergeschlagene Gel erwies sich als besonders adsorptionsfähig. Sofort nach dem Zusatz der Salzsäure schied sich das Gel ab, und man muß kräftig rühren, um in dem sich mehr und mehr verdickenden Gemenge noch eine gute Durchmischung zu bewirken. Nach kurzem Stehen saugte man die überschüssige Flüssigkeit ab, trocknete den Rückstand auf Ton vor und glüht ebenfalls 2 Stunden im Eisentiegel. Nach dem Erkalten wird heiß mit konz. Salzsäure und anschließend mit Wasser gut ausgewaschen.

e) Na_3PO_4-Ligninkohle

In eine 20%-ige Trinatriumphosphatlösung trägt man so viel Lignin ein, als zur Herstellung einer sämigen Paste notwendig ist. Nach 3—4-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade saugt man den Flüssigkeitsrest ab, trocknet und glüht wie zuvor. Nach dem Erkalten wird wie üblich mit Salzsäure und Wasser gewaschen.

f) P_2O_5-Ligninkohle[1])

50 g Lignin und 50 g Phosphorpentoxyd werden in einem geräumigen Eisentiegel innig miteinander vermischt. Die

[1]) Vgl. DRP. 570590, Kl. 12 i. Gr. 33 der I.-G. Farbenindustrie.

Temperatur steigt dabei rasch auf 60—70° C an, um nach kurzer Zeit ebenso schnell wieder abzusinken, während eine geringe Dunkelfärbung mit dem Reaktionsgemisch vor sich geht. Aber erst durch nachträgliches Erhitzen des Eisentiegels mit einem Bunsenbrenner kommt die eigentliche Reaktion in Gang. Die Verkohlung verläuft unter mehrfacher Volumvergrößerung. Nach beendigter Reaktion wird die locker aufgequollene Masse mit einem Spatel etwas eingedrückt und dann noch etwa 1 Stunde lang schwach nachgeglüht. Die Ausbeute an phosphorsäurehaltiger Kohle beläuft sich auf etwa 90—94 g. Die so erhaltene Kohle wird mit Wasser gut ausgekocht und liefert nach dem Trocknen gegen 36 g aktive Kohle.

g) Eine andere Partie der unter f) erhaltenen Kohle wird wiederum zunächst mit konz. Salzsäure ausgekocht und dann mit heißem Wasser gründlichst ausgewaschen. Nach dem Trocknen und anschließendem Zerreiben im Achatmörser hinterbleibt ein außerordentlich lockeres und poröses Kohlepulver.

h) P_2O_5-Holzkohle

In ähnlicher Weise, wie die P_2O_5-Ligninkohle, wurde nun noch als Vergleichsmuster eine Holzkohle hergestellt. Die verwendete Holzart war Erle und das Holzmehl, das ebenfalls luftgetrocknet und fein gesiebt wie das Lignin zur Anwendung kam, hatte einen Feuchtigkeitsgehalt von 7% Wasser, während der Aschegehalt 0,6% oxydierte Asche ausmachte.

50 g Erlenholzmehl werden mit 50 g Phosphorpentoxyd innig verrieben. Hierbei erwärmt sich jedoch das Gemisch so stark, daß die Verkohlungsreaktion nach wenigen Sekunden von selbst in äußerst energischer Weise einsetzt und ebenso schnell beendet ist. Die Volumvergrößerung entspricht etwa der des Versuches unter f). Die Ausbeute an phosphorsäurehaltiger Kohle nach Beendigung der selbsttätigen Reaktion beläuft sich auf etwa 80 g; nach anschließendem 1-stündigen Glühen ermäßigt sich die Ausbeute auf etwa 60 g. Nach dem Erkalten wird erst mit Salzsäure und anschließend mit Wasser gründlich ausgewaschen. Nach dem Trocknen hinterbleiben schließlich 15—16 g aktive Kohle.

Neben diesen Kohlen wurden noch folgende Proben vergleichsweise sowie zur besseren Veranschaulichung bestimmter

sich ergebender Kriterien verwendet: Carboraffin (Norit-Amsterdam), Gasmaskenkohle G. 1000. (Norit-Amsterdam), ein handelsübliches Holzkohlepulver, Holzkohlepulver aus zerstoßener Lötrohrkohle, Kieselgel der Erzröstgesellschaft Köln, Frankonit FC, Fullererde (Parahyba-Brasilien) und Kaolin (Pernambuco-Brasilien).

Prüfung der Kohlen auf ihr Entfärbungsvermögen

a) Die Entfärbungsversuche mit n/10-Jodjodkaliumlösung[1])

Es wurde eine n/10-Jodjodkaliumlösung mit wechselnden Kohlenmengen versetzt, die ein und derselben Probe entstammten, geschüttelt und filtriert und der verbleibende Jodgehalt des Filtrats zurücktitriert. Die Kohlen wurden sämtlich im lufttrockenen Zustande verwendet und die adsorbierte Jodmenge auf Gramm Trockenkohle umgerechnet. Zur Durchführung der Untersuchungen wurden die einheitlich gesiebten Proben (Gaze-Sieb: 1444 Maschen je Quadratzentimeter) im 200 ccm Kölbchen mit eingeschliffenem Stopfen nach der Einwaage mit 50 ccm n/10-Jodlösung versetzt und 5 Minuten intensiv geschüttelt. Hierauf wurde rasch über einheitliche Faltenfilter filtriert, der erste Anteil verworfen und 25 ccm des Filtrats zurücktitriert. Mit jeder Kohle wurden parallel mehrere Entfärbungsversuche mit variierenden Kohlenmengen durchgeführt, während die Konzentration der Jodlösung wie ihr Volumen unverändert blieben. Die Ergebnisse dieser Entfärbungsversuche sowie der Feuchtigkeits- und Aschegehalt der verwendeten Kohlenmuster sind aus der Tabelle 1 ersichtlich.

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, ist es unzulässig[2]), für eine praktische Beurteilung der Adsorptionskohlen, die mit verschiedenen Einwaagen erhaltenen Zahlen (für eine versuchte einheitliche Beurteilung dann willkürlich auf 0,1 g bezogen) zu vergleichen, da Fehlerquellen unbedingt entstehen müssen, wenn man die Adsorptionswerte auf 0,1 g Einwaage umrechnet, während man die adsorbierten Mengen mit ganz anderen Einwaagen ermittelt hat. Das Adsorptionsvermögen der einzelnen

[1]) Nach L. W. Jirak, Vergleichende Studien an Aktivkohlen des Handels, Angew. Chem. **46**, 513–517 (1933).

[2]) L. W. Jirak, a. a. O.

Kohlenmuster	Kohle lufttrocken in g		Hygr. Wasser in %	Asche in %	Aschefreie Trocken-substanz in g	Verbrauch ccm Jodlösung	Adsorbiertes Jod in g	Adsorbiertes Jod in %
Gewöhnliche Ligninkohle	0,2730				0,2594	8,73	0,11079	42,71
	0,3200		1,00	4,00	0,3040	9,63	0,12222	40,20
$ZnCl_2$-Ligninkohle, nur mit H_2O gewaschen	0,2140				0,1296	14,67	0,18618	143,70
	0,3115		1,25	38,20	0,1886	18,63	0,23644	125,40
Dass., mit konz. HCl und H_2O gewaschen	0,2940				0,2838	20,70	0,26271	116,50
	0,4400		—	3,50	0,4246	27,54	0,34953	82,32
Kieselgel-Ligninkohle	0,1480				0,0718	6,84	0,08680	120,90
	0,2660		1,50	50,00	0,1290	8,82	0,11194	86,75
Na_3-PO_4-Ligninkohle	0,2475				0,2227	9,99	0,12679	56,94
	0,2700		2,77	6,73	0,2430	10,08	0,12793	52,63
P_2O_5-Ligninkohle, nur mit H_2O gewaschen	0,2530				0,2277	14,40	0,18276	80,28
	0,2885		5,35	5,00	0,2596	15,03	0,19075	73,50
	0,3110	grob zerrieb.			0,2799	16,20	0,20560	73,46
Dass., mit konz. HCl und H_2O gewaschen	0,1570				0,1359	12,15	0,15420	113,50
	0,1655	grob zerrieb.			0,1433	12,42	0,15762	110,00
	0,1860		6,60	6,80	0,1610	12,60	0,15991	99,32
	0,1860				0,1610	13,50	0,17135	106,40
P_2O_5-Erlenholzkohle	0,1115				0,0836	13,14	0,16684	199,50
	0,1920		20,12	4,30	0,1440	19,08	0,24216	168,10
G. 1000. Gasmaskenk. (Norit-Amsterdam)	0,2500	orig.			0,2142	14,04	0,17819	83,20
	0,2650		11,23	3,30	0,2271	14,94	0,18961	83,49
Carboraffin (Norit-Amsterdam)	0,1100	orig.			0,0920	12,69	0,16105	175,00
	0,2225		13,97	2,30	0,1862	20,52	0,26043	139,80
Lötrohrkohle zerstoßen	0,1920				0,1728	5,76	0,07309	42,30
	0,3070		7,62	2,20	0,2763	6,57	0,08338	30,18
Holzkohlenmuster unbekannter Herkunft	0,2870				0,0526	6,84	0,08680	165,00
	0,4480		3,89	77,77	0,0822	7,38	0,09366	113,00

Kohlemuster gegenüber Jod zeigt bei höheren Einwaagen auffällige Ermüdungserscheinungen. Es ergibt sich hieraus die für die Praxis sehr lehrreiche Tatsache, daß ein Zuviel an Kohle nicht immer rationell zu sein braucht[1]).

Weiterhin ist auffällig, daß die adsorptionsfähigeren Kohlen im allgemeinen die höheren Luftfeuchtigkeitswerte aufweisen.

b) Die Entfärbungsversuche mit 0,5%-iger Methylenblaulösung

Auch hier wurden die Kohlen im lufttrockenen Zustande verwendet und die adsorbierte Farbstoffmenge auf Gramm Trockenkohle umgerechnet. Die zu untersuchenden Proben wurden ebenfalls in 200 ccm-Kölbchen mit eingeschliffenen Stopfen eingewogen, und zwar in einer gleichbleibenden Menge von 1 g Kohle. Dann wurden 50 ccm Wasser hinzugegeben und die Substanz durch kurzes Umschwenken der Kölbchen darin aufgeschlämmt. Für diese Versuche wurden wiederum sämtliche Ligninkohlen und das Erlenholzkohlemuster durch ein feines Gazesieb (1444 Maschen je Quadratzentimeter) getrieben. Die Methylenblaulösung wurde aus einer Bürette zugegeben. Bestimmt wurde die Menge Methylenblaulösung, die während 15 Minuten Schüttelns von 1 g Kohle entfärbt wurde. Die Kontrolle wurde mit Hilfe einer einfachen Tüpfelmethode ausgeführt. Mit einem dünnen Glasstabe wurde jeweils ein Tropfen des Kohle–Methylenblau–Wasser-Gemisches herausgenommen und auf ein Stück Filtrierpapier gebracht. Die Entfärbung ließ sich nach einiger Übung ganz gut an dem nicht mehr blau auslaufenden Tropfenrand erkennen. In Zweifelsfällen wurde das C. H. Wolfsche Colorimeter herangezogen,

[1]) Während meiner Tätigkeit als Ölchemiker habe ich verschiedentlich feststellen können, daß die Zusätze von Entfärbungsmitteln einem sogenannten ökonomischen Maximalwert zustreben, d. h. der gewünschte Entfärbungseffekt wird nur mit einer ganz bestimmten Menge eines Entfärbungsmittels erreicht, wenn der gesamte Entfärbungsprozeß möglichst ökonomisch sein soll. Diese „bestimmte" Menge des Entfärbungsmittels ergibt sich aus dem Verhältnis des günstigsten Entfärbungsgrades bei geringstem Kohleverbrauch. Die mengenmäßige Überschreitung des ökonomischen Maximalwertes erzwingt wohl ein geringes Mehr an Entfärbungsvermögen, doch steht diesem erhöhten Materialaufwand dem Werte nach ein geringerer Nutzeffekt entgegen. Dr. R. Lüde.

doch ließ sich im allgemeinen mit 0,5 ccm Genauigkeit der Methylenblaulösung arbeiten. Da die Jodjodkalium- wie die Methylenblau-Methode doch nur technische Orientierungsverfahren darstellen, so sind für unsere rein vergleichenden Untersuchungen völlig ausreichende Werte erhalten worden.

Tabelle 2

Adsorption von Methylenblau aus einer 0,5%-igen Farbstofflösung $t = 20°$ C, $m = 1$ g Kohle, $z = 15$ Minuten Schüttelzeit

Kohlenmuster	Verbr. Farbstofflösung in ccm	Adsorbierter Farbstoff in g	Asorb. Farbst. in % bezogen auf lufttr. Subst.	asche-wasserfreie Subst.
Gewöhnliche Ligninkohle	2,50	0,0125	1,25	1,31
$ZnCl_2$ - Ligninkohle, nur mit H_2O gewaschen	13,50	0,0675	6,75	9,45
Dass., mit konz. HCl u. H_2O gewaschen	17,00	0,0850	8,50	8,84
Kieselgel-Ligninkohle	11,00	0,0550	5,50	8,30
Na_3PO_4-Ligninkohle	4,00	0,0200	2,00	2,20
P_2O_5-Ligninkohle, nur mit H_2O gewaschen	20,00	0,10	10,00	11,00
Dass., mit konz. HCl und H_2O gewaschen	32,00	0,16	16,00	18,10
P_2O_5-Erlenholzkohle	70,00	0,35	35,00	43,75
G. 1000. Gasmaskenk. (Norit-Amsterdam)	20,50*) 1,80**)	0,1025 0,0090	10,25 0,90	11,77 1,03
Carboraffin (Norit-Amsterdam)	74,00	0,3700	37,00	42,92
Lötrohrkohle zerstoßen	0,50	0,0025	0,25	0,27
Holzkohlenmuster unbek. Herkunft	4,00	0,0200	2,0	3,62
Kieselgel der Erzröstges. Köln	5,00	0,0250	2,50	—
Frankonit FC	30,00	0,1500	15,00	—
Fullererde (Parahyba)	3,00	0,0150	1,50	—
Kaolin (Pernambuco)	2,50	0,0125	1,25	—

*) gem. und gesiebt. **) orig.

Die nach dieser Methode erhaltenen Versuchsergebnisse haben für eine Beurteilung der Kohlen eine weitgehendere Berechtigung, da sie nach dem sogenannten „Gleichmengenprinzip“ erhalten wurden. Es sind alle Vergleichswerte, die sich auf

1 g Einwaage beziehen, und die adsorbierte Menge Farbstoff in Gramm pro Gramm Kohle angegeben. Sie sind bei identischen Versuchsbedingungen ohne weiteres vergleichbar.

Es wurde nun hierbei gefunden, daß mit Hilfe von Phosphorpentoxyd in einfachster Weise das Tornesch-Lignin in eine brauchbare aktive Kohle überzuführen ist, die etwa in ihrem Entfärbungsvermögen dem Carboraffin nur um die Hälfte nachsteht. Ferner wurde auch gefunden, daß es schwierig — wenn nicht unmöglich — ist, aus dem Lignin eine ebenso hochwertige Kohle zu gewinnen, wie es mit cellulosereicheren Ausgangsmaterialien — wozu ja auch das Erlenholz gehört — der Fall ist. Bei der Herstellung vegetabilischer Kohlen scheint die Cellulose Trägerin des aktiveren Kohlenstoffs zu sein. Der Aschegehalt an sich ist von untergeordneter Bedeutung.

c) Prüfung der Kohlen auf ihr Gasadsorptionsvermögen

Für die praktische Verwendung der verschiedenen Typen von Kohlen in der Entfärbungstechnik, Gasadsorption und für medizinische Zwecke ist eine weitgehende Individualisierung des Prüfverfahrens wegen des betont spezifischen Charakters der Kohle unbedingt notwendig. Da eine Gasadsorptionskohle, nach Methoden für Entfärbungskohlen bewertet, eine falsche Beurteilung erfahren würde, so versuchten wir zur Untersuchung der Ligninkohlen auf ihre Verwendbarkeit für Gasadsorptionszwecke eine Methode heranzuziehen, die gestatten würde, in einfachster Form eine technische Beurteilung zu ermöglichen. R. T. Mease[1]) hat nämlich gefunden, daß Faserstoffe gegenüber Alkohol ein gewisses Adsorptionsvermögen besitzen, den sie auch beim Trocknen bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz nicht mehr abzugeben vermögen. Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und andere Lösungsmittel zeigten hingegen keine Adsorptionseffekte. In unserem Falle verfuhren wir nun so, daß wir die in einem Wägegläschen abgewogene Kohle mit einer bestimmten Menge 96%-igen Alkohols versetzten und im Trockenschrank allmählich verdunsten ließen. Wesentlich ist, daß man immer wieder unter gleichen Be-

[1]) C. 1934, I, 1905.

dingungen arbeitet. Die Kohlenmuster waren natürlich vorher ebenfalls bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C getrocknet worden.

Tabelle 3

Adsorption von Alkohol nach dem Trocknen bei 105 °C. $M = 10$ ccm.

Kohlenmuster	Kohle lufttrock. in g	Adsorb. Alkohol in g	Adsorb. Alkohol in % bezogen auf lufttr. Subst.	Adsorb. Alkohol in % bezogen auf asche-wasserfreie Subst.
Gewöhnl. Ligninkohle	2,7365	0,0670	2,448	2,570
$ZnCl_2$-Ligninkohle, nur mit H_2O gewaschen	2,1990	0,0050	0,227	0,317
Kieselgel-Ligninkohle	1,5790	0,0035	0,221	0,333
Na_3PO_4-Ligninkohle	1,1890	0,0070	0,588	0,646
P_2O_5-Ligninkohle, nur mit H_2O gewaschen	1,3255	0,0160	1,207	1,327
Dass., mit konz. HCl und H_2O gewaschen	1,2250	0,0155	1,265	1,442
P_2O_5-Erlenholzkohle	1,2185	0,0150	1,231	1,539
G. 1000. Gasmaskenk. (Norit-Amsterdam)	2,6280	0,0345	1,313	1,449
Carboraffin (Norit-Amsterdam)	2,3045	0,0095	0,412	0,477
Lötrohrkohle zerstoßen	1,4890	0,0100	0,671	0,738
Holzkohlemuster unbek. Herkunft	6,0560	0,0075	0,123	0,223

Diese Versuchsreihe ergab jedoch ein nur wenig befriedigendes Resultat, da die einzelnen Differenzen nicht unterschiedlich genug waren. Immerhin lassen die Ergebnisse erkennen daß die Gasadsorptionskohlen im allgemeinen ein größeres Haftvermögen gegenüber Alkohol aufweisen, als es die gewöhnlichen Entfärbungskohlen zeigen. Aus den drei Tabellen ist ferner ersichtlich, daß die Ligninkohlen eine brauchbare Aktivkohle abgeben, die etwa zwischen einer guten Entfärbungskohle und einer Gasadsorptionskohle steht.

Als praktisches Beispiel über die Verwendung und das Entfärbevermögen der Tornesch-Phosphorpentoxyd-Ligninkohle sei noch folgendes Versuchsergebnis mitgeteilt: Entsäuertes rohes Baumwollsaatöl, das bekanntlich zufolge seines hohen Farbstoffgehaltes (Gossypol) ein besonders schwieriges Problem

in den Ölraffinerien darstellt, wurde mit 4% dieser Ligninkohle behandelt, wobei ein ausgezeichnet helles Produkt erhalten wurde. Solche hellen Öle werden bekanntlich erst nach vorheriger Behandlung des Rohöles mit Borsäure und Natriumborat unter bestimmten Bedingungen und darauffolgender Entfärbung des entsäuerten Öles mit einer hochwertigen Bleicherde erhalten. Durch die Borsäure-Borat-Vorbehandlung wird das Gossypol in eine unlösliche Verbindung übergeführt, ausgeflockt und kann dann leicht entfernt werden.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Möglichkeit einer technischen Verwertung von Ligninrückständen, insbesondere der bei dem Holzverzuckerungsverfahren nach Scholler-Tornesch anfallenden „Tornesch"-Ligninrückstände, besprochen und in Anbetracht des Umstandes, daß diese Lignine zur Zeit nur für Feuerungszwecke praktisch verwendet werden, nach einem einfachen und billigen Verfahren zur Veredelung dieses Stoffes gesucht.

2. Es wurde zu diesem Zwecke eine Reihe von Verkohlungen ausgeführt und die erhaltenen Reaktionsprodukte mit verschiedenen Kohlen des Handels auf ihren Aschen- und Feuchtigkeitsgehalt untersucht und verglichen.

3. Mit den gleichen Mustern wurden Entfärbungsversuche an einer n/10-Jodjodkaliumlösung bei konstantem Volumen aber variierenden Kohlenmengen und bei gleicher Schüttelzeit ausgeführt.

4. In einfachster Weise wurden ferner Entfärbungsversuche mit 0,5%-iger Methylenblaulösung nach der Tüpfelmethode ausgeführt, die in kürzester Zeit gut vergleichbare und jederzeit reproduzierbare Werte ergab.

5. Es wurden weiter Versuche angestellt, um schnell und bequem zwischen dem spezifischen Aufnahmevermögen aktiver Kohlen gegenüber gasförmigen und gelösten festen Stoffen zu unterscheiden. So zeigten Gasadsorptionskohlen für Alkohol ein größeres Haftvermögen als die Entfärbungskohlen.

6. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wurde festgestellt, daß das praktisch reine „Tornesch"-Lignin sich zur Herstellung aktiver Kohlen weniger gut eignet als unverändert gebliebenes

Holzmehl. Dieses liefert nach der Phosphorpentoxyd-Methode eine doppelt so aktive Kohle als das isolierte Lignin. Letzteres ist reaktionsträger als Holzmehl und läßt sich auch nur schwer verkohlen, wobei die faserige und zellige Struktur des Ausgangsmaterials erhalten bleibt.

7. Unter Berücksichtigung dessen, daß das Lignin aus einheimischen Holzrückständen, Abfallhölzern, Wurzelstöcken und dergleichen nach den verschiedenen Holzverzuckerungsverfahren in beträchtlichen Mengen anfällt und sich auch leicht nach dem eben erwähnten Anhydrisierungsvorgang mit Phosphorpentoxyd zu einer brauchbaren Aktivkohle aufarbeiten läßt, dürfte diese praktische Verwertung des Lignins immerhin von einer gewissen Bedeutung sein.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Beiträge zur Äthylen-Stereoisomerie

I. Mitteilung:

Über stereoisomere, homologe Dibenzoyläthylene und die zugehörigen Dibenzoyläthane

Von **C. Weygand** und **W. Lanzendorf**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. September 1938)

Eine der merkwürdigsten und unbehaglichsten Eigenheiten auf dem Gebiet der Äthylen-Stereoisomerie ist es, daß den zahllosen Äthylenverbindungen nur verhältnismäßig wenige äthylenstereoisomere Paare gegenüberstehen, ein Zustand, den vor einiger Zeit Ch. Dufraisse[1]) besonders treffend gekennzeichnet hat. Wenn neuerdings verschiedentlich noch unbekannte, labile Isomere vom cis-trans-Typus, wie das isomere Azobenzol[2]) aufgefunden worden sind, so ändert das nichts daran, daß in vielen Fällen, allen Mühen der vorzüglichsten Autoren zum Trotz, isomere Formen nicht erhalten werden konnten, obwohl sie nach begründeter Analogie im Verlauf gewisser Reaktionen erwartet werden mußten.

So ist es z. B. zwar in der Stilbenreihe so gut wie ausnahmslos gelungen, cis- und trans-Formen herzustellen, in der Benzalacetophenon(Chalkon)-Reihe aber sind Isomerenausfälle an der Tagesordnung. Chalkon entsteht aus Stilben formal durch Zwischenschiebung einer CO-Gruppe:

$$C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CO.CH{:}CH.C_6H_5.$$

Dies hat zur Folge, daß die Stereoisomerie ausnahmslos nur

[1]) Ch. Dufraisse, Stéréochimie des corps éthyleniques, in Traité de chimie organique, Paris 1935, Bd. I, S. 1009ff.

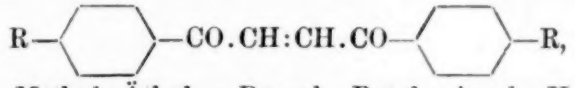
[2]) G. S. Hartley, J. chem. Soc. London 1938, 633.

dann, aber keineswegs immer, manifest wird, wenn mindestens eines der an der Äthylenlücke befindlichen H-Atome substituiert ist. Durch Einschiebung einer zweiten Carbonylgruppe in das Chalkonmolekül gelangt man zu dem zuerst von C. Paal und H. Schulze[1]) beschriebenen 1,2-Dibenzoyläthylen

$$C_6H_5 . CO . CH : CH . CO . C_6H_5,$$

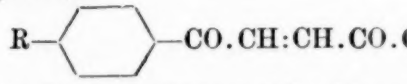
dessen verschiedenfarbige Stereoisomere (gelb und farblos) wohlbekannt sind.

Wir verfolgten die obwaltenden Isomerieverhältnisse an zwei homologen Reihen dieser Substanz, von denen die eine



(R = Methyl, Äthyl, n-Propyl, -Butyl, -Amyl, -Hexyl)

nach dem Verfahren von J. B. Conant und R. E. Lutz[2]) leicht zugänglich war. Für die nur einseitig substituierten Dibenzoyläthylene,



(R = Methyl bis n-Amyl)

sollte eine von I. Smedley[3]) vorgeschlagene Methode verwendet werden, wonach sich beim Kochen von Phenylglyoxal oder dessen Hydrat und Acetophenon in Essigsäureanhydrid nach der Gleichung

$$C_6H_5.CO.CHO + CH_3.CO.C_6H_5 = C_6H_5.CO.CH:CH.CO.C_6H_5 + H_2O$$

das gelbe Dibenzoyläthylen vom Schmp. 110,5° bildet.

Es gelang uns jedoch nicht, die Angaben von Smedley zu reproduzieren. Mit reinem Essigsäureanhydrid entsteht aus monomerem, wasserfreiem Phenylglyoxal vielmehr in nicht unbeträchtlicher Menge eine Substanz vom Schmp. 112°, die farblos ist und beim Erhitzen auf 200° in Essigsäure und Dibenzoyläthylen zerfällt. Nach der Analyse handelt es sich um das Acetat II der Verbindung I, die durch Anlagerung von Acetophenon an Phenylglyoxal entstehen kann.

I $C_6H_5.CO.CHOH.CH_2.CO.C_6H_5$,

II $C_6H_5.CO.CH(OOC.CH_3).CH_2.CO.C_6H_5$

---

[1]) C. Paal u. H. Schulze, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3800 (1900); **35**, 174 (1902).

[2]) J. B. Conant u. R. E. Lutz, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1303 (1923).

[3]) J. Smedley, J. chem. Soc. London **95**, I, 218 (1909).

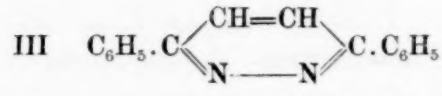
Arbeitet man mit dem Phenylglyoxal-hydrat, so erhält man zwar geringe Mengen von Dibenzoyläthylen, doch verharzt dabei stets ein großer Teil des Glyoxals. Geht man zu Eisessig als Lösungsmittel über, so entsteht in geringer Ausbeute ein Gemenge von Dibenzoyläthylen mit einer farblosen Substanz vom Schmp. 93,5°, die beim weiteren Erwärmen unter Bildung von Phenylglyoxal zerfällt, mit Essigsäureanhydrid in die oben beschriebene Substanz II vom Schmp. 112° übergeht und nach der Analyse die Formel I besitzen muß.

Es hat den Anschein, daß in der zitierten Arbeit von Smedley entweder ein Druckfehler unterlaufen ist, indem es statt acetic anhydrid heißen muß: anhydrous acetic acid, oder daß die Verfasserin ein stark eisessighaltiges Anhydrid verwendet hat.

Nach verschiedenen Versuchen die gewünschten Dibenzoyläthylen-homologen auf anderem Wege zu gewinnen, erwies sich eine Modifikation der Methode von Smedley als befriedigend:

Man erhitzt Phenylglyoxal mit Acetophenon und dessen Homologen in Eisessig unter Zugabe von wenig konz. Schwefelsäure zum Sieden.

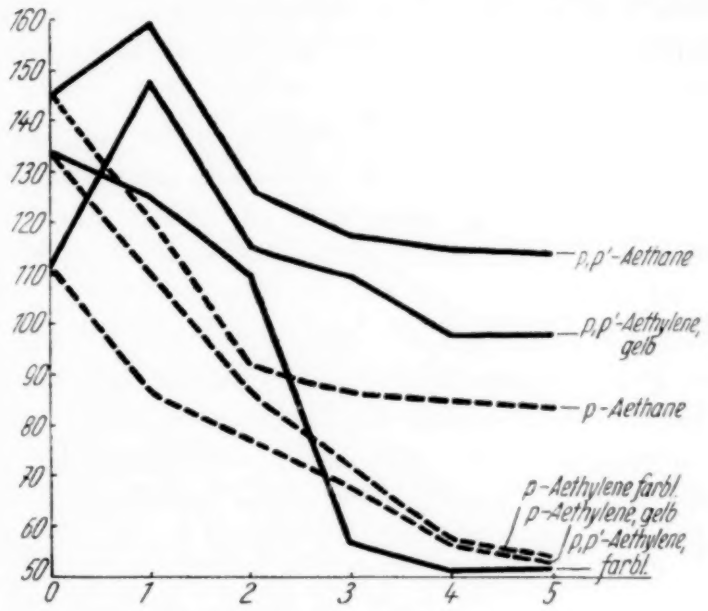
Sämtliche auf diese Weise hergestellten Dibenzoyläthylenhomologen treten wie die Stammsubstanz in je einer farblosen und einer gelben Form auf. Bei der Synthese fallen die gelben Formen an, diese gehen bei Belichtung in die farblosen über und die letzteren liefern mit Salzsäure die gelben zurück. C. Paal hatte wegen der größeren Leichtigkeit, mit der das farblose Dibenzoyläthylen unter der Einwirkung von Hydrazin in Diphenylpyridazin (III) übergeht, diesem die cis-Formel zugeschrieben. Den gleichen Unterschied zeigen die Homologen noch verstärkt, denn bei den höheren Gliedern vermögen

III 

die gelben Formen den Ringschluß anscheinend überhaupt nicht mehr einzugehen.

Die meisten Substanzen der Gruppe, sowohl die gelben wie die farblosen Isomeren, bilden zahlreiche polymorphe Modifikationen aus, worüber demnächst näheres berichtet werden wird.

Auffallend ist die Lage der Schmelzpunkte der stabilen Formen in den vier Reihen: In den einfach substituierten liegen ebenso wie bei den Stammsubstanzen die Schmelzpunkte der farblosen Formen stets über denen der gelben, bei den doppelt substituierten dagegen kehrt sich das Verhältnis um, man vergleiche dazu die Abb. 1. Weiter findet man bei den



0	1	2	3	4	5		
145	121	91,5	86,5	85	83,5°	p-	Äthane
	159	126	117	115	114	p,p'-	
110,5	86	77	68	57	53	p-	Äthylene, gelb
	184,5	115	109,5	98	98,5	p,p'-	
134	121	91,5	86,5	85	83,5	p-	Äthylene, farblos
	159	126	117	115	114	p,p'-	

Abb. 1. Schmelzpunkte der homologen Dibenzoyläthylene und Dibenzoyläthane

0, 1, 2 . . . : Stammsubstanz, Methyl und Dimethyl, Äthyl und Diäthyl . . . derivat

einfach substituierten eine weitgehende Annäherung der Isomerenschmelzpunkte mit steigendem Molekulargewicht, bei den doppelt substituierten aber ein Auseinandergehen.

Bemerkenswert und für die sterischen Zusammenhänge wichtig ist ein Vergleich des Schmelzpunktsverlaufs bei den Dibenzoyläthylenen und den dazugehörigen Dihydroverbindungen, den Dibenzoyläthanen, die, da bei der katalytischen Hydrie-

rung unerwartete Schwierigkeiten auftraten, aus den gelben Isomeren mit Natriumhydrosulfit in Alkohol gewonnen wurden.

In den disubstituierten Reihen sind die Zusammenhänge völlig klar: Die beiden Linienzüge, welche die Schmelzpunkte der gelben Dibenzoyläthylene einerseits, der Dibenzoyläthane andererseits verbinden, verlaufen ganz entsprechend, insbesondere zeigen beide das Maximum beim zweiten Glied. Der Linienzug der farblosen Dibenzoyläthylene dagegen weicht erheblich ab.

In den monosubstituierten Reihen liegen die Verhältnisse weniger deutlich, da die Schmelzpunktszüge der isomeren Reihen an sich schon ähnlicher sind, doch divergiert auch hier der Linienzug der farblosen Dibenzoyläthylene merklich von dem der Äthane.

Während man bekanntermaßen aus den Schmelzpunkten einzelner Isomerenpaare allein keine Schlüsse auf die Konfiguration ziehen kann, scheint sich im gesamten Schmelzverhalten dieser homologen Reihen eine engere Verwandtschaft der Dibenzoyläthane mit den gelben Dibenzoyläthylenen zu manifestieren. Das entspricht der Erwartung im Sinne der Regel von Bruni, wonach trans-Formen mit ihren Dihydroderivaten im allgemeinen morphologisch enger verwandt sind als cis-Formen.

Über die thermische Analyse der Zweistoffsysteme trans-Dibenzoyläthylen/Äthan und cis-Dibenzoyläthylen/Äthan werden wir später berichten.

Am gelben und farblosen Dibenzoyläthylen wurden Dipolmomentmessungen ausgeführt; wie zu erwarten, ist keines der beiden Isomeren dipollos, das farbige Isomere hat das kleinere Moment. Die vorläufigen, von Herrn Dr. Sängewald-Leipzig freundlichst ermittelten Werte sind $3{,}36.10^{-18}$ bzw. $2{,}58.10^{-18}$.

Versuche

1. p-p'-Dialkyl-dibenzoyläthylene

a) Das Ditoluyl-äthylen, p,p'-Dimethyl-dibenzoyläthylen, ist schon von Conant und Lutz[1]) aus Toluol und Fumaroyl-

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 205.

chlorid mit Aluminiumchlorid erhalten worden, wir bekamen es mit dem dort angegebenen Schmelzpunkt von 148,5°. H. G. Oddy[1]) beschreibt ein Produkt vom Schmp. 134°, offenbar eine metastabile Modifikation, die uns nicht begegnet ist. Nach unseren Feststellungen ist die Substanz zwar enantiotrop-dimorph, doch konnten wir den Schmelzpunkt der oberhalb des bei etwa 144° gelegenen Umwandlungspunktes metastabilen Form nicht bestimmen. Conant und Lutz verwendeten bei der Friedel-Crafts-Synthese des Ditoluyläthylens das wohlfeile Toluol selbst als Verdünnungsmittel, wir arbeiteten wegen der Kostbarkeit der höheren Benzolhomologen mit Schwefelkohlenstoff.

b) Das p,p'-Diäthyl-dibenzoyläthylen erhielten wir wie folgt: Man übergießt 44 g Aluminiumchlorid (subl.) mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff und läßt unter Rühren während 30 Minuten die Mischung von 45 g Äthylbenzol mit 25 g Fumaroylchlorid zutropfen, wobei sofort lebhaft Chlorwasserstoff abgespalten wird. Danach rührt man bei Zimmertemperatur noch 1 Stunde lang weiter, gießt das Reaktionsgemisch auf Eis und Salzsäure und äthert aus. Nach dem Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion trocknet man mit Calciumchlorid, schüttelt die Lösung mit Tierkohle, filtriert und dampft Äther und Schwefelkohlenstoff ab. Den öligen Rückstand nimmt man mit etwa 200 ccm gewöhnlichem Alkohol auf, wobei sich 23 g noch etwas rötliches Diäthyl-dibenzoyläthylen vom Schmp. 114,5° krystallin abscheiden, entsprechend 27 % d. Th. Man krystallisiert aus Alkohol mit Tierkohle um und erhält die Substanz dabei in Gestalt langer hellgelber Nadeln, die unverändert bei 114,5° schmelzen. Auch bei wiederholten Ansätzen blieb die Ausbeute mit Äthylbenzol auffallenderweise immer schlecht, während sie mit den höheren Benzolhomologen mühelos auf das Doppelte stieg.

In genau der gleichen Weise wurden erhalten:

c) p,p'-Di-n-propyl-dibenzoyläthylen, aus 31 g Aluminiumchlorid, 200 ccm Schwefelkohlenstoff und 18 g Fumaroylchlorid, gelbe Nädelchen, Schmp. 109,5°, 20 g entsprechend 53 % d. Th.

[1]) H. G. Oddy, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2159 (1923).

d) p,p'-Di-n-butyl-dibenzoyläthylen, 35 g n-Butylbenzol, sonst gleiche Mengen der Reagenzien, gelbe Nädelchen, Schmp. 98°, 25 g entsprechend 61% d. Th.

e) p,p'-Di-n-amyl-dibenzoyläthylen, 40 g n-Amylbenzol, sonst gleiche Mengen, gelbe Blättchen, Schmp. 98,5°, 26 g entsprechend 59% d. Th.

f) p,p'-Di-n-hexyl-dibenzoyläthylen, aus 27 g Aluminiumchlorid, 200 ccm Schwefelkohlenstoff und 15,3 g Fumaroylchlorid, Schmp. 95,5°, 21 g entsprechend 52% d. Th.

	Subst. mg	CO_2 mg	H_2O mg	C		H	
				gef.	ber.	gef.	ber.
Diäthyl-dibenz., $C_{20}H_{20}O_2$	4,894	14,80	2,96	82,5	82,3	6,8	6,9
Dipropyl- „ , $C_{22}H_{24}O_2$	4,469	13,49	2,98	82,3	82,5	7,5	7,6
Dibutyl- „ , $C_{24}H_{28}O_2$	4,129	12,56	2,97	83,0	82,8	8,1	8,1
Diamyl- „ , $C_{26}H_{32}O_2$	3,954	12,03	2,94	83,0	83,0	8,3	8,4
Dihexyl- „ , $C_{28}H_{34}O_2$	3,911	11,94	3,14	83,2	83,2	9,0	8,9

Zur Konstitutionsbestimmung wurde je 1 g Substanz mit 10 g Kaliumpermanganat und 20 ccm 25%-iger Natronlauge behandelt, wobei in allen Fällen nur Terephthalsäure (etwa 80% d. Th., identifiziert als Dimethylester) erhalten wurde. Es handelt sich also, wie zu erwarten, um p,p'-Derivate.

2. Versuche zur Kondensation von Phenylglyoxal mit Acetophenon

a) 1,2-Dibenzoyl-1-acetoxy-äthan, $C_6H_5.CO.CH(OOCH_3).CH_2.CO.C_6H_5$

Man erhitzt 10 g frisch destilliertes, monomeres Phenylglyoxal und 9 g Acetophenon mit 100 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden, gießt die bräunliche Lösung nach dem Abkühlen in Wasser, wobei sich ein Öl abscheidet, nimmt dieses mit Äther auf, wäscht mit Wasser neutral und verdampft den Äther. Den öligen Rückstand löst man in 50 ccm Alkohol und stellt auf Eis. Allmählich scheiden sich 6 g einer farblosen Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 112° schmilzt. Erhitzt man sie auf 200°, so destilliert Essigsäure ab, das zurückbleibende Öl erstarrt beim Abkühlen zu gelbem Dibenzoyläthylen.

4,692 mg Subst.: 12,62 mg CO_2, 2,32 mg H_2O.

$C_{16}H_{16}O_4$ Ber. C 73,0 H 5,5 Gef. C 73,3 H 5,5

b) 1,2-Dibenzoyl-äthanol-1, $C_6H_5.CO.CHOH.CH_2.CO.C_6H_5$

Man erhitzt 9 g Acetophenon mit 50 ccm Eisessig zum Sieden und läßt während 20 Minuten die Lösung von 10 g Phenylglyoxal in 20 ccm Eisessig zutropfen. Nach dem Abkühlen gießt man das bräunliche Reaktionsgemisch in Wasser, nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf, wäscht mit Wasser neutral und trocknet mit Natriumsulfat. Dann verdampft man den Äther, destilliert unverändertes Acetophenon im Wasserstrahlvakuum ab und nimmt den Kolbenrückstand mit 25 ccm Alkohol auf. Beim Stehen auf Eis scheidet sich allmählich ein Gemenge von farblosen und gelben Krystallen aus; der farblose Anteil läßt sich mit Alkohol herauslösen, wobei 1,5 g gelbes Dibenzoyläthylen zurückbleiben. Der Extrakt wird in der Wärme mit Wasser bis zur bleibenden Opalescenz versetzt, beim Abkühlen erhält man 1,5 g einer farblosen Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Blättchen bildet und bei 93,5° schmilzt.

4,169 mg Subst.: 11,59 mg CO_2, 2,09 mg H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$ Ber. C 75,6 H 5,6 Gef. C 75,8 H 5,6

Chloroformische Bromlösung wird nicht entfärbt, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt der Geruch nach Phenylglyoxal auf, in der Wärme wird Fehlingsche Lösung reduziert. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet sich das Acetat, identisch mit dem oben beschriebenen 1,2-Dibenzoyl-acetoxy-äthan vom Schmp. 112°.

3. p-(mono)-Alkyl-dibenzoyläthylene

a) p-Methyl-dibenzoyläthylen. Man löst 32 g Phenylglyoxal und 52 g p-Methylacetophenon in 200 ccm Eisessig, gibt 2 Tropfen konz. Schwefelsäure zu und erhitzt 100 Minuten lang zum Sieden. Nach dem Abkühlen gießt man in Wasser, nimmt das ausgeschiedene Öl mit Äther auf, wäscht mit Wasser neutral, trocknet mit Calciumchlorid und schüttelt mit Tierkohle. Nach dem Abfiltrieren verdampft man den Äther, nimmt den Rückstand mit etwa 200 ccm Alkohol auf und läßt auf Eis stehen. Man erhält 23 g gelbe Nädelchen vom Schmelz-

punkt 86,5°, entsprechend 38% d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle wird die Farbe hellgelb, der Schmelzpunkt bleibt bei 86,5°.

Die höheren Homologen wurden entsprechend erhalten:

b) p-Äthyl-dibenzoyläthylen. 24 g Phenylglyoxal, 25 g Äthylacetophenon, 100 ccm Eisessig, 2 Tropfen Schwefelsäure. Ausbeute 10 g, entsprechend 21% d. T., gelbe Krystallkörner, Schmp. 76,5°.

c) p-n-Propyl-dibenzoyläthylen. 11 g Phenylglyoxal, 12,5 g n-Propylacetophenon, 50 ccm Eisessig, 1 Tropfen Schwefelsäure. Ausbeute 5,5 g, entsprechend 24% d. Th., kleine hellgelbe Nädelchen, Schmp. 68,5°.

d) p-n-Butyl-dibenzoyläthylen. 9,5 g Phenylglyoxal, 10,8 g n-Butylacetophenon, 45 ccm Eisessig, 1 Tropfen Schwefelsäure. Ausbeute 5,7 g, entsprechend 27% d. Th., hellgelbes Krystallpulver, Schmp. 57°.

e) p-n-Amyl-dibenzoyläthylen. 10 g Phenylglyoxal, 15,1 g p-n-Amylacetophenon, 55 ccm Eisessig, 1 Tropfen Schwefelsäure. Ausbeute 7,5 g, entsprechend 27% d. Th., lange hellgelbe Spieße, Schmp. 53,5°.

		Subst. mg	CO_2 mg	H_2O mg	C		H	
					gef.	ber.	gef.	ber.
Methyl-dibenz.,	$C_{17}H_{14}O_2$	4,649	13,94	2,38	81,8	81,6	5,7	5,6
Äthyl- „	$C_{18}H_{16}O_2$	4,717	14,16	2,60	81,9	81,8	6,2	6,1
Propyl- „	$C_{19}H_{18}O_2$	4,282	12,83	2,49	81,7	82,0	6,5	6,5
Butyl- „	$C_{20}H_{20}O_2$	4,460	13,43	2,72	82,1	82,2	6,8	6,9
Amyl- „	$C_{21}H_{22}O_2$	4,718	14,30	3,00	82,7	82,4	7,1	7,2

4. Umlagerung der gelben in die farblosen Isomeren

Zur Umlagerung der beschriebenen gelben Formen in die farblosen wurde je 1 g der Substanz in Quarzgefäßen entweder dem Sonnenlicht oder dem Licht der Quarzlampe ausgesetzt; als Lösungsmittel wurde entweder Aceton (Sonne) oder des höheren Siedepunktes wegen, bei eintretender Erwärmung durch die Lampe, Methyläthylketon verwendet.

Nach der Exposition wurde das Lösungsmittel verdampft, der zunächst ölige Rückstand, der stets etwas unverändertes

Ausgangsmaterial enthielt, mit einem Äther–Petroläther-Gemisch aufgenommen, und daraus bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Die so erhaltenen, völlig farblosen, körnig krystallinen Stereoisomeren können mit einer Spur Chlorwasserstoff in Eisessiglösung sämtlich leicht in die gelben Formen zurückverwandelt werden.

Substanz	Belichtung	Ausbeute in g	Schmelzpunkt in °
Dimethyl-dibenz.	Sonne, 1 Tag	0,8	125
Diäthyl- „	„ 1 „	0,7	109
Dipropyl- „	Lampe, 8 Stunden	0,6	56
Dibutyl- „	„ 8 „	0,5	51
Diamyl- „	„ 15 „	0,6	52
Dihexyl- „	Sonne, 3 Tage	0,8	46
Methyl- „	Lampe, 12 Stunden	0,7	109
Äthyl- „	„ 20 „	0,7	86,5
Propyl- „	„ 15 „	0,7	71,5
Butyl- „	„ 15 „	0,8	57,5
Amyl- „	„ 15 „	0,7	54

5. Überführung der Dibenzoyläthylene in die Dibenzoyläthane

Bei der katalytischen Hydrierung von gelbem Dibenzoyläthylen erhält man stets unscharf, meist zu hoch schmelzende Produkte. Nach R. E. Lutz[1]) wurde daher mit Natriumhydrosulfit in alkoholischer Lösung gearbeitet. Man versetzt die heiße alkoholische Lösung von je 2 g des betreffenden gelben Dibenzoyläthylens so lange unter Umschütteln mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Natriumhydrosulfit, bis das Reaktionsgemisch farblos geworden ist. Dann gießt man in Wasser, nimmt mit Äther auf, wäscht mehrmals mit Wasser nach und trocknet mit Calciumchlorid, schüttelt die ätherische Lösung mit Tierkohle, filtriert ab und verdampft den Äther, den Rückstand löst man in heißem Alkohol und krystallisiert die beim Abkühlen ausfallende Substanz bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Alkohol um. In entsprechender Weise hat Lutz bereits das Dibenzoyläthan und das Dimethyl-dibenzoyläthan dargestellt.

[1]) R. E. Lutz, J. Amer. chem. Soc. 52, 3431 (1930).

	Ausbeute in g	Schmelzpunkt in °
1. Diäthyl-dibenzoyläthan	0,2	126
2. Dipropyl- „	0,3	117
3. Dibutyl- „	0,4	115
4. Diamyl- „	0,2	114
5. Methyl- „	0,2	121
6. Äthyl- „	0,05	91,5
7. Propyl- „	0,1	86,5
8. Butyl- „	0,1	85
9. Amyl- „	0,2	83,5

Nr.	Einwaage mg	CO_2 mg	H_2O mg	C		H_2	
				gef.	ber.	gef.	ber.
1	4,653	13,890	3,089	81,41	81,63	7,43	7,54
2	4,194	12,564	3,042	81,70	81,98	8,11	8,14
3	3,523	10,672	2,718	82,62	82,28	8,63	8,64
4	4,594	13,851	3,630	82,23	82,54	8,84	9,06
5	4,228	12,560	2,470	81,02	80,95	6,54	6,40
6	3,600	10,742	2,186	81,38	81,20	6,79	6,82
7	4,583	13,636	2,913	81,15	81,42	7,11	7,20
8	4,531	13,528	2,986	81,43	81,63	7,37	7,54
9	4,265	12,808	2,959	81,90	81,82	7,76	7,85

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Über das Auftreten von mehr als zwei polymorphen, krystallin-flüssigen Phasen bei Azomethinverbindungen

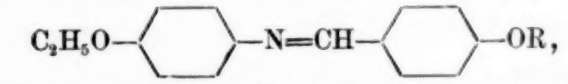
Von **C. Weygand** und **R. Gabler**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. September 1938)

Die Frage, ob bei reinen Substanzen mehr als zwei krystallin-flüssige (kr.fl.) Phasen auftreten können, ist für die Theorie des kr.fl. Zustandes von erheblicher Bedeutung. D. Vorländer[1]) hat in vielen Arbeiten stets den Standpunkt vertreten, daß insbesondere in der Reihe der Anisalamino-zimtsäureester drei kr.fl. Phasen, die als Pl-, Bz- und Rs-Formen bezeichnet werden, beobachtbar sind. Wir beschäftigen uns besonders mit dem morphologischen Gesamtverhalten, einschließlich der kr.fl. Phasen, in homologen Reihen und berichten im folgenden über einen Fall von kr.fl. Trimorphismus, der die eingangs gestellte Frage neuerdings in positivem Sinne beantwortet.

Bei der Umsetzung von Phenetidin mit den homologen p-Alkoxy-benzaldehyden entsteht die homologe Reihe

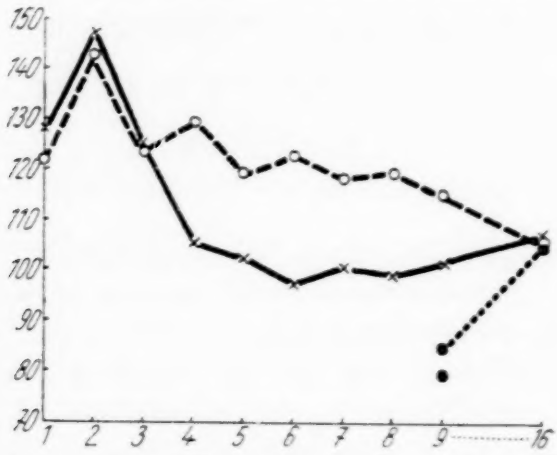


worin R eine normalkettige Alkylgruppe von Methyl bis Hexadecyl bedeutet.

Sämtliche Glieder der Reihe zeigen kr.fl. Phasen; deren Phasenübergangspunkte liegen bei den ersten drei Gliedern (Methyl, Äthyl, n-Propyl) noch im in bezug auf die kr.-festen

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1202 (1937); **71**, 501 (1938); Z. Krystallogr., Krystallgeometr., Krystallphysik, Krystallchem. [Abt. A d. Z. Krystallogr., Mineral., Petrogr.] **97**, 485 (1937); dort Literaturangaben.

Formen unterkühlten Gebiet (nach Vorländer monotrop kr.fl.). Dann sinken die Schmelzpunkte der kr.-festen Phasen zunächst stärker ab, während die Phasenübergangspunkte kr.fl./amorph-fl. mit wachsender Kettenlänge nur mäßig, oszillierend, fallen, so daß die Klärpunkte (Klpt.) nunmehr über den Schmelzpunkten liegen (nach Vorländer enantiotrop kr.fl.), bis beim Hexadecylderivat die kr.fl. Phasen eben wieder ins unterkühlte Gebiet geraten, da inzwischen die Schmelzpunkte allmählich, oszillierend wie die Klärpunkte der Pl-Formen, aber aufwärts



1	2	3	4	5	6	7	8	9 . . . 16	
128,5	148	125	105,5	102,5	97,5	100,5	99	101,5	106,5° *)
122	143	123,5	129,5	119	122,5	118	119	115	105,5° **)
								84	104° ***)
								79°	

*) —— Schmelzp. **) – – Übergangsp., Pl-Phasen ***) ···· Übergangsp., Bz-Phasen

Abb. 1. Schmelz-, Klär- und Übergangspunkte der homologen p-Alkoxybenzal-phenetidine
1, 2, 3 . . .: Methoxy, Äthoxy, n-Propoxy . . . derivat

und mit umgekehrter Lage der Maxima, erneut angestiegen sind. Vgl. dazu das Diagramm (Abb. 1).

Vom Methyl- bis zum n-Octylderivat beobachtet man nur je eine einzige kr.fl. Phase, die nach ihrem schlierigen Habitus als Pl-Form zu bezeichnen ist.

Beim n-Nonylderivat ist der Schmelzpunkt (kr.-fest) bereits wieder ziemlich nahe an den Klpt. herangerückt, aber die Unterkühlbarkeit der Substanz ist noch ziemlich groß, so daß man im unterkühlten Gebiet zwei weitere kr.fl. Phasenübergänge beobachten kann; die dabei auftretenden Phasen sind

nach ihrem Habitus beide als Bz-Formen zu bezeichnen. Temperaturabwärts lassen sich die drei kr.fl. Modifikationen sowohl an Deckglaspräparaten wie an unbedeckten Proben beobachten, aufwärts nur an Tröpfchen, wegen deren besserer Unterkühlbarkeit.

Die folgende Beschreibung der Phänomene beruht auf Beobachtungen am Mikroskop-Heiztisch von C. Weygand[1]), Optische Werke E. Leitz.

A. Temperaturabwärts

1. Unter dem Deckglas, Vergrößerung 80 ×, Nikols gekreuzt

Man bringt das amorph aufgeschmolzene Präparat in den Schlitz des auf 40° vorgeheizten Tisches, doch lassen sich die Erscheinungen auch mit Hilfe eines gewöhnlichen Polarisationsmikroskops beobachten, wenn man das Präparat auf einen Korkring legt, um die Abkühlung zu verzögern. Bei 114° bis 115° trübt sich die Schmelze schlierig, fast genau wie bei p-Azoxyanisol, nur mit dem Unterschied, daß die Substanz in allen Phasen vollkommen farblos ist. Bei weiterer Abkühlung beobachtet man, wenn die Temperatur im Gesichtsfeld von außen her sinkt, bei 84° das Auftreten einer scharfen, hellen, kreisförmigen Grenzlinie, die sich nach der Mitte zusammenzieht. Nach beendeter Metamorphose sind keine Schlieren mehr vorhanden, das Gesichtsfeld ist unverändert hell, leicht marmoriert wie bei den Bz-Formen der Anisalamino-zimtester, es finden keine freiwilligen Strömungen mehr statt. Sehr bald darauf, bei 79°, wiederholt sich die geschilderte Erscheinung in praktisch der gleichen Weise; nach beendeter Metamorphose sind noch deutlichere Strukturen zu erkennen, darunter dreieckige Bezirke, wie bei den Azoxyzimtestern, nur weniger scharf von der Grundmasse abgesetzt.

Dieser letzte Phasenübergang wird oft durch das Auftreten der kr.-festen Phase gestört bzw. unterdrückt. Die kr.-feste Phase vom Schmp. 101—102° erscheint in Gestalt von unregelmäßigen, opaken, graubraune Polarisationstöne zeigenden Sphärolithen mit großer Keimzahl; sie verzerrt und verdrückt mit ihrer Wachstumsfront alsbald die Grundmasse, deren kr.fl. Natur dadurch unmittelbar augenscheinlich gemacht wird.

[1]) Angew. Chem. **49**, 245 (1936).

2. Ohne Bedeckung, sonst wie oben

Die an offenen Tröpfchen auftretenden Erscheinungen sind noch viel mannigfaltiger, aber ohne Bilder schwer zu erklären. Man findet an geeigneten Objekten vorübergehende einachsige Aufrichtung[1]) mit Verdunklung des Gesichtsfelds zwischen gekreuzten Nikols bei sämtlichen drei kr.fl. bzw. kr.fl/kr.-festen Umwandlungen, also zwischen der Pl-Form und der oberen Bz-Form, zwischen dieser und der unteren Bz-Form und schließlich vor dem Auftreten der kr.-festen Form, sei es, daß diese aus der oberen oder daß sie aus der unteren Bz-Form hervortritt.

Während an Tröpfchen der Ablauf der Phänomene wie gewöhnlich sehr von Zufälligkeiten bei der Herstellung der Präparate und von der Unterlage beherrscht wird, sieht man am Deckglasrand in der überstehenden Schmelze nicht gar zu dünner Präparate stets das gleiche: zuerst das Auftreten der Schlierenform mit sehr schmalen, wulstigen und beweglichen Schlingen, danach die obere Bz-Form mit typisch regelmäßig gewellter Oberfläche und graublauen Pol.-Tönen, schließlich die weniger stark doppeltbrechende und deutlich anders strukturierte untere Bz-Form sowie am Ende die kr.-feste Phase.

B. Temperaturaufwärts

Aufwärts lassen sich die Phasenübergänge nur an kleinen Tröpfchen und nach sorgfältiger, geeigneter Vorheizung des Tisches feststellen, was erhebliche Übung im Experimentieren am Mikroskop voraussetzt, aber auch die Festlegung der Übergangspunkte mit einer Sicherheit von $\pm 1^0$ einwandfrei gestattet.

Kr.-feste polymorphe Formen traten bisher in der Reihe nicht auf.

Am n-Hexadecylderivat zeigt sich besonders deutlich, wie die Unterkühlbarkeit bezüglich der kr.-festen Formen für die Beobachtung metastabiler kr.fl. Phasen ausschlaggebend ist. Der Verlauf der Klpte. zeigt bis dorthin offensichtlich das vorherige, regelmäßig oszillierende langsame Absinken, während

[1]) D. Vorländer, Chem. Krystallographie der Flüssigkeiten, Leipzig 1924, S. 71.

die Schmelzpunkte (kr.-fest) ansteigen, so daß der Klpt. schon um 1—2° unter dem Schmelzpunkt liegt, er konnte aus dem Gang vor der Beobachtung schon durch Extrapolation ermittelt werden. Die Unterkühlbarkeit der Substanz beträgt nur wenige Grade; es gelingt daher im unterkühlten Gebiet nur noch eine zweite kr.fl. Phase zu beobachten, die Bz-Charakter besitzt, eine dritte aber läßt sich auch an kleinsten Tröpfchen nicht mehr auffinden.

Das kann jedoch nicht bedeuten, daß eine dritte Phase aus Gründen des Molekülbaus allein nicht mehr existenzfähig wäre, ebensowenig wie es ausgeschlossen werden kann, daß unter geeigneten Bedingungen doch noch an den niederen Homologen ($R < 9$) neue kr.fl. Phasen gefunden werden.

Offensichtlich ist die Abhängigkeit der Bz-Phasen-Übergangspunkte von der Kettenlänge eine grundsätzlich andere als die der Pl-Phasen. Diese sinken oszillierend ab, während die ersteren im fraglichen Gebiet ebenso wie die Schmelzpunkte ansteigen. Dazu kommt die wechselnde Unterkühlbarkeit; es werden daher, was bisher nicht deutlich hervorgetreten ist, für die Beobachtbarkeit von mehreren kr.fl. Formen eines bestimmten Strukturtyps, innerhalb einer homologen Reihe bei einem gewissen Glied stets die günstigsten Voraussetzungen gegeben sein.

Wir haben mit dieser Erkenntnis auch an anderen Strukturtypen die besten Erfahrungen gemacht und werden im Einverständnis mit D. Vorländer, dem wir für wertvollste Ratschläge zu Dank verpflichtet sind, demnächst weiteres mitteilen. Jedenfalls ist mit den geschilderten Beobachtungen am p-n-Nonoxybenzal-phenetidin die Möglichkeit des Auftretens von mehr als zwei kr.fl. Formen bei reinen Substanzen nunmehr erneut und unwiderleglich erwiesen.

Darstellung von (p-n-Nonoxy-benzal-)-phenetidin

1. p-n-Nonoxybenzaldehyd. Entsprechend den Angaben von A. Hildesheimer[1]) für Äthoxybenzaldehyd löst man 10,6 g p-Oxybenzaldehyd und 25,4 g n-Nonyljodid in etwa 50 ccm einer 6 g KOH enthaltenden, methylalkoholischen

[1]) Wien. Monh. 22, 499 (1901).

Kalilauge und erhitzt 44 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden. Nach dem Abkühlen gibt man das Reaktionsgemisch, aus dem sich viel Kaliumjodid ausgeschieden hat, in reichlich Wasser, äthert aus, wäscht nacheinander mit Wasser, verd. Salzsäure, Natriumbicarbonatlösung und nochmals mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und verdampft den Äther. Der Rückstand wird i. V. destilliert; unter 4 mm gehen bei 181° 13 g eines farblosen Öls über, entsprechend 52% d. Th.

3,778 mg Subst.: 10,73 mg CO_2, 3,30 mg H_2O.

Ber. C 77,4 H 9,7 Gef. C 77,4 H 9,8

2. p-n-Nonoxybenzal-phenetidin. Man löst 1,4 g frisch destilliertes p-Phenetidin und 2,5 g p-Nonoxybenzaldehyd in 10 ccm Äthanol, wobei bald eine Krystallausscheidung einsetzt. Man erhitzt jedoch noch 10 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden, läßt abkühlen, wobei die Azomethinverbindung auskrystallisiert, filtriert ab und krystallisiert aus Alkohol um. Dabei erhält man 3,5 g farblose Blättchen vom Schmp. 101 bis 102°, entsprechend 95% d. Th.

4,477, 4,401 mg Subst.: 0,154, 0,147 ccm N_2.

$C_{24}H_{33}O_2N$ Ber. N 3,8 Gef. N 4,0, 3,9

Die anderen, noch unbekannten, Alkoxybenzal-phenetidine wurden ganz entsprechend gewonnen, wir kommen später darauf zurück.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

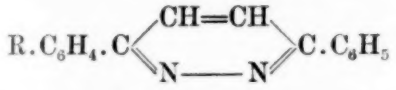
Über eine neue Gruppe von krystallin-flüssigen Substanzen, die homologen p, p′-Diphenyl-pyridazine

Von **C. Weygand** und **W. Lanzendorf**

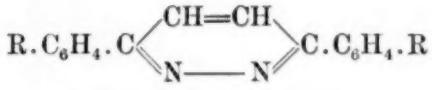
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. September 1938)

Wir haben aus anderen Gründen die Reihen der in p-Stellung einfach und in p, p′-Stellung doppelt substituierten homologen Diphenyl-pyridazine aufgebaut



R = Methyl, Äthyl, n-Propyl, -Butyl und -Amyl



R = Methyl bis n-Hexyl

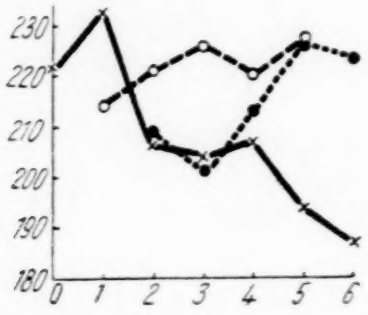
und dabei die Beobachtung gemacht, daß bei sämtlichen Disubstitutionsprodukten krystallin-flüssige (kr.fl.) Phasen auftreten, während die einfach substituierten davon keinerlei Andeutung zeigen.

Mit Ausnahme des Dimethyl- und des Di-n-hexylderivats treten stets mindestens zwei kr.fl. Formen auf, von denen die eine (vgl. die voranstehende Mitteilung) als Pl-Form, die andere als Bz-Form zu bezeichnen ist. Besonders bemerkenswert ist dabei der Gang der Phasenwechselpunkte über die homologe Reihe (vgl. dazu die Abb. 1).

1. Pl-Formen. Die temperaturabwärts unmittelbar an das amorph-flüssige Gebiet grenzenden, schlierigen und leichtbeweglichen Pl-Formen haben Klärpunkte (Klpt.), die bereits vom Diäthylderivat an regelmäßig alternieren; darüber hinaus aber weder deutlich an- noch absteigen. Aus Analogiegründen

wäre im weiteren Verlauf bei höheren Gliedern ein langsames Absinken zu vermuten.

2. Die Phasenwechselpunkte der Bz-Formen zeigen einen ganz anderen Gang. Vom Diäthyl- zum Di-n-propyl-Derivat sinken sie ab, um dann steil anzusteigen, so daß beim Di-n-amyl-Derivat der Klpt. nur noch um etwa 1° über dem Phasenwechselpunkt Pl-Form/Bz-Form gelegen ist. Beim Di-n-hexyl-Derivat schließlich findet man wieder nur noch eine einzige kr.fl. Phase, eine Bz-Form mit dem Phasenwechselpunkt 223°, der hier zugleich die Rolle des Klpts. spielt. Offenbar kann eine Pl-Form jetzt deshalb nicht mehr auftreten, weil ihr (virtueller) Klpt. in das Existenzgebiet der Bz-Form fällt: er



0	1	2	3	4	5	6		
222	233	206	204	207	194	187°	Schmelzpunkte	——
—	214	221	226	220	227°	—	Klärp., Pl-Phasen	- - -
—	—	209,5	210	213	226	223°	Übergangsp., Bz-Phasen	. . .

Abb. 1. Schmelz-, Klär- und Übergangspunkte der p, p′-Homologen des Diphenyl-pyridazins

0, 1, 2 . . . : Stammsubstanz, Dimethyl, Diäthyl . . . derivat

müßte bei etwa 219° liegen, wie aus dem Gang und der Amplitude des Alternierens extrapoliert werden kann.

3. Die Schmelzpunkte der krystallin-festen Phasen sinken im ganzen vom Dimethyl- zum Di-n-hexyl-Derivat unregelmäßig ab.

Daher ist zwar die kr.fl. Phase des Dimethylderivats bezüglich der kr.-festen Form im unterkühlten Gebiet gelegen, sämtliche übrigen 4 Pl-Phasen aber haben einen stabilen Existenzbereich. Die Bz-Phasen haben mit Ausnahme der am Di-n-propyl-Derivat auftretenden Form sämtlich stabile Existenzbereiche von wechselnder Ausdehnung.

Diese Verhältnisse sind typisch für zahlreiche andere homologe Reihen verschiedenster Struktur. Man erkennt, wie auch aus der vorangehenden Mitteilung ersichtlich, daß die Pl-Phasen von den Bz-Phasen in ganz spezifischer Weise durch den Gang der Phasenwechselpunkte verschieden sind. Der eine von uns (Weygand) wird später weitere derartige Beobachtungen mitteilen, aus denen hervorgeht, daß dieser Unterschied ganz allgemeiner Natur ist.

Das Auftreten der kr.fl. Formen in der Diphenylpyridazinreihe ist nachträglich nicht überraschend. Der Pyridazinring verhält sich genau wie ein Benzolring, man würde von p,p'-substituierten Terphenylen ganz ähnliche Formen zu erwarten haben. Ein p,p'-Derivat des Terphenyls ist in der Tat das Quinquiphenyl, an dem D. Vorländer[1]) bereits schlierige Pl-Phasen beobachten konnte.

Der eine von uns (Lanzendorf) dankt der Justus-Liebig-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums, das den Abschluß dieser Arbeit ermöglichte.

Kurze Beschreibung der krystallin-flüssigen Formen

Nikols gekreuzt, Vergrößerung 80 ×

1. Dimethylderivat. Man bestreut einen Objektträger mit nicht zuviel Dimethyldiphenylpyridazin-Kryställchen, schiebt das Präparat in den Schlitz des Mikroskop-Heiztisches, schmilzt auf (233°) und läßt langsam wieder abkühlen. Dabei werden von den gebildeten Tröpfchen einzelne gegen 210° doppeltbrechend und erscheinen zwischen gekreuzten Nikols pfauenaugenartig bunt. Fängt man die Temperatur bald ab und steigert sie wieder, bevor Keime der kr.-festen Phase auftreten, so werden die Tröpfchen bei 214° dunkel. Andere Tröpfchen werden wegen augenblicklicher einachsiger Aufrichtung beim Phasenwechsel temperaturabwärts überhaupt nicht hell. An Deckglaspräparaten ist das Phänomen wegen mangelnder Unterkühlbarkeit nicht zu beobachten.

2. Diäthylderivat. a) Unter dem Deckglas. Beim einseitigen Abkühlen des über 225° erhitzten Präparats erscheinen bei 209—210° am Rande einige doppeltbrechende Pocken, von

[1]) Z. Physik. Chem. **126**, 471 (1927).

dort wandert über das ganze sonst dunkel bleibende Gesichtsfeld eine scharfe, helle Phasengrenzlinie, um zufällige Luftbläschen bildet sich ein leuchtender Saum, was alles für den Phasenwechsel zwischen zwei kr.fl. Formen beweisend ist. Steigert man die Temperatur wieder, so wandert die Grenzlinie zurück nach dem Rand, die hellen Pocken und die Säume um Luftbläschen verschwinden; man hat dann bei völlig dunklem Gesichtsfeld eine ideal einachsig aufgerichtete kr.fl. Phase vor sich, die im parallelen Licht von einer amorphen Schmelze nicht zu unterscheiden ist.

Bei weiterer Abkühlung erscheint regelmäßig zuerst eine metastabile, krystallin-feste Form, die faserig wächst und nur braune Pol.-Töne zeigt. Sehr bald bilden sich in ihr großflächige Gebiete mit meist blauen Pol.-Tönen, von denen die braune Phase nur in der Nähe ihres Schmp. (206°) ziemlich lebhaft aufgezehrt wird. Sinkt die Temperatur weiter, so kommt die Metamorphose bald zum Stillstand. Die Schmelzpunkte beider Modifikationen liegen sehr dicht beieinander.

b) Ohne Bedeckung. Schmilzt man auf den Objektträger aufgestreute Partikeln im Heiztisch auf, so findet man in der Mehrzahl dunkle, einachsig aufgerichtete Tröpfchen, daneben aber einige mit grauem Achsenkreuz und einzelne bunte von pfauenaugenartigem Aussehen. Bei weiterer Temperatursteigerung werden die beiden Arten anisotroper Tröpfchen bei 221° dunkel. Läßt man die Temperatur wieder sinken, so werden vorher hell gewesene Tröpfchen meist wieder doppeltbrechend und auch der Phasenübergang bei 209—210° ist an einer Strukturänderung vielfach zu bemerken, er läßt sich aber (s. o.) an Deckglaspräparaten schärfer erfassen.

Eine dritte kr.fl. Modifikation tritt anscheinend im bezüglich der kr.-festen Formen unterkühlten Gebiet auf, doch ist es bisher nicht gelungen, sie völlig zu sichern.

3. Dipropylderivat. Amorph aufgeschmolzene Deckglaspräparate (230°) werden temperaturabwärts bei 226° anisotrop, es handelt sich um eine schlierige Pl-Form. Zuerst erscheinen helle Tröpfchen, diese fließen zusammen. Bei sinkender Temperatur geht ein Phasenwechsel zu einer typischen Bz-Form vor sich, der Umwandlungspunkt liegt bei 201° also schon im unterkühlten Gebiet. Fängt man die

Temperatur ab, bevor die kr.-feste Phase vom Schmp. 204° erscheint, so kann man den Übergang von der deutlich strukturierten Bz-Phase zur schlierigen Pl-Phase aufwärts genau festlegen.

4. Dibutylderivat. Beim Abkühlen amorph aufgeschmolzener Deckglaspräparate erscheinen bei 220° wieder Tröpfchen, aus denen sich die schlierige Pl-Phase entwickelt; diese geht temperaturabwärts bei 213° in eine Bz-Phase über, gekennzeichnet durch Stäbchen, die sich radial an Luftbläschen ausbilden. Schließlich erscheint die feinfaserige, kr.-feste Form vom Schmp. 207°. Diese Phänomene treten temperaturaufwärts entsprechend auf.

5. Diamylderivat. Beim Abkühlen erscheinen aus der amorphen Schmelze an Deckglaspräparaten im ersten Augenblick die Tröpfchen einer Pl-Form (227°); bevor diese sich voll entwickeln kann, geht sie jedoch schon in eine Bz-Form über, so daß die Phänomene bei fast der gleichen Temperatur vonstatten zu gehen scheinen. Der stabile Existenzbereich der Bz-Form ist sehr groß, er beträgt bis zum Schmp. von 194° der in Spießen wachsenden kr.-festen Form 33°.

6. Dihexylderivat. Amorph aufgeschmolzene Deckglaspräparate werden beim Abkühlen bei 223° anisotrop, es erscheinen spindelförmige, helle Gebilde, aus denen sich das Mosaik einer reinen Bz-Phase entwickelt. Die kr.-feste Form schmilzt bei 187°, die Bz-Phase hat also einen stabilen Existenzbereich von 36°.

Darstellung der homologen Pyridazine

In der gleichen Weise wie C. Paal und H. Schulze[1]) aus der farblosen Form des Dibenzoyläthylens das Diphenylpyridazin erhielt, lassen sich die Homologen aus den in der auf S. 208, Bd. 151 dieses Journals beschriebenen Dibenzoyläthylenhomologen gewinnen:

Man löst 0,5 g des betreffenden disubstituierten Dibenzoyläthylens in etwa 20 ccm Eisessig, gibt 0,1—0,2 g Hydrazinhydrat dazu und erwärmt einige Zeit auf 50—60°, wobei sich die Lösung gelblich bis bräunlich färbt und Kry-

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3800 (1900).

stalle ausscheidet. Diese filtriert man nach dem Abkühlen, wäscht mit Alkohol, krystallisiert aus einem Eisessig-Alkoholgemisch um und wäscht mit Alkohol nach.

Da die einseitig substituierten homologen Pyridazine in Eisessig ziemlich löslich sind, versetzt man nach beendetem Erwärmen mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, läßt erst dann abkühlen und verfährt im übrigen wie oben.

Ausbeuten und Schmelzpunkte sowie Analysen sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

Diphenyl-pyridazine	Angew. Hydrazin-hydrat. in g	Aus-beute in g	Schmelz-punkt in °	Formel	Ein-waage in mg	N_2		
						ccm korr.	gef.	ber.
p,p′-Dimethyl . . .	0,15	0,15	233	$C_{18}H_{16}N_2$	4,632	0,435	10,68	10,69
p,p′-Diäthyl . . .	0,15	0,1	206	$C_{20}H_{20}N_2$	4,611	0,397	9,81	9,66
p,p′-Dipropyl . . .	0,1	0,05	204	$C_{22}H_{24}N_2$	3,677	0,299	9,11	8,81
p,p′-Dibutyl . . .	0,1	0,05	207	$C_{24}H_{28}N_2$	3,903	0,291	8,35	8,14
p,p′-Diamyl . . .	0,1	0,1	194	$C_{26}H_{32}N_2$	4,271	0,290	7,71	7,53
p,p′-Dihexyl . . .	0,1	0,13	187	$C_{28}H_{34}N_2$	4,405	0,261	6,78	7,00
p-Methyl . . .	0,2	0,15	188	$C_{17}H_{14}N_2$	4,125	0,415	11,56	11,20
p-Äthyl . . .	0,15	0,1	176	$C_{18}H_{16}N_2$	3,539	0,338	10,74	10,69
p-Propyl . . .	0,15	0,2	155	$C_{19}H_{18}N_2$	3,351	0,304	10,30	10,13
p-Butyl . . .	0,15	0,25	158	$C_{20}H_{20}N_2$	4,461	0,382	9,77	9,66
p-Amyl . . .	0,15	0,3	164	$C_{21}H_{22}N_2$	3,771	0,314	9,49	9,23

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Beiträge zur Äthylen-Stereoisomerie

II. Mitteilung:

Über die Bildung von β-Methoxy- und β-Äthoxychalkon aus 2-Bromchalkon und aus Dibenzoylmethan

Von **C. Weygand** und **W. Lanzendorf**

(Eingegangen am 11. September 1938)

Seitdem J. Wislicenus[1]) das β-Äthoxychalkon, den O-Äthyläther des Dibenzoylmethan-enols von der Formel I zuerst erhalten hat, ist die Substanz von verschiedenen Autoren auf dem gleichen Wege, durch Behandlung von α-Bromchalkon II oder auch von Chalkondibromid verschiedentlich wieder dargestellt worden. Ch. Dufraisse und P. Gérald[2]) klärten den Reaktionsablauf und beschrieben eine weitere glatte Bildungsweise aus dem Alkoholadditionsprodukt des α-Bromchalkons III.

I $C_6H_5.C(OC_2H_5):CH.CO.C_6H_5$ II $C_6H_5.CH:CBr.CO.C_6H_5$
III $C_6H_5.CH(OC_2H_5).CHBr.CO.C_6H_5$ IV $C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH_2.CO.C_6H_5$

β-Äthoxychalkon ist in mancher Beziehung merkwürdig: Es liefert bei der Analyse fast stets zu tiefe C-Werte, was Wislicenus vorübergehend zu einer abweichenden Annahme über die Konstitution mit veranlaßte, man erhält aber korrekte Äthoxylwerte[3]). Die Substanz tritt in mehreren polymorphen Modifikationen auf, von denen die am höchsten schmelzende (81°) metastabil sein muß, da man ihr nur sporadisch begegnet ist. Sie zeigt keine Äthylen-Stereoisomerie, ob-

[1]) Liebigs Ann. Chem. **308**, 227 (1899).
[2]) Bull. Soc. chim. France, [4], **31**, 1290 (1922).
[3]) C. Weygand u. H. Hennig, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 571 (1929).

wohl das niedere Homologe, das β-Methoxychalkon, in zwei wohldefinierten stereoisomeren Formen vorkommt.

Auch bei der Darstellung verhält sie sich anders als β-Methoxychalkon. Sie entsteht nach der obigen Methode aus α-Bromchalkon in guter Ausbeute, und bereits das ölige Rohprodukt erstarrt je nach den Umständen oder willkürlich nach dem Animpfen krystallin, wobei entweder die polymorphe Modifikation vom Schmp. 78° oder die vom Schmp. 63,5° auftritt.

β-Methoxychalkon dagegen bildet sich, wie wir jetzt fanden, bei der entsprechenden Behandlung von α-Bromchalkon nicht so glatt.

Wir verarbeiteten nach der Vorschrift von C. Weygand und H. Hennig[1]) 86 g krystallisiertes α-Bromchalkon vom Schmp. 42° und erhielten 60 g einer Ölfraktion vom Sdp. 177° unter 0,2 mm. 48 g davon wurden mit Petroläther (Sdp. ~60°) bis zur völligen Homogenisierung versetzt und lieferten nach längerem Stehen bei 8° zunächst 13 g krystallisiertes β-Methoxychalkon vom Schmp. 65°, beim Stehen in Kältemischung dann noch einmal 14 g eines krystallinen, aber unscharf von 50—65° schmelzenden und durch Umkrystallisieren nicht einheitlicher werdenden Materials, in dem auf Grund von Schmelzversuchen mit Gemischen der reinen Substanzen ein Gemenge der beiden Stereoisomeren vermutet wurde. Um das Mengenverhältnis zu verschieben, wurde 12 Stunden lang auf 160° erhitzt, wonach in der Tat beim Aufnehmen mit Petroläther wieder 7 g krystallinen β-Methoxychalkons vom Schmp. 65° anfielen. Der Rest war durch die robuste Erhitzung auf 160° zur weiteren Verarbeitung ungeeignet geworden.

In der ursprünglichen Mutterlauge mußten noch 21 g aus der Ölfraktion enthalten sein. Nach dem Verdampfen des Petroläthers wurde der Rückstand erneut über eine gute Kolonne destilliert; fast die ganze Menge ging wieder konstant über, diesmal unter 0,1 mm bei 144°. Das Destillationsprodukt war aber viel zäher und in Methanol viel weniger löslich als die Ausgangsfraktion. Es enthält 20% Methoxyl, β-Methoxychalkon dagegen 13%. Der Methoxylgehalt des

[1]) Ebenda S. 570.

noch unbekannten Dimethylacetals des Dibenzoylmethans IV würde 22,9% betragen; da die Fraktion bei der Verseifung mit Mineralsäuren auch nichts anderes liefert als Dibenzoylmethan, ist das Acetal offensichtlich der Hauptbestandteil davon.

Daß bei der Behandlung von α-Bromchalkonen mit alkoholischen Alkalien nicht nur β-Alkoxychalkone, sondern auch Acetale entstehen können, ist an sich bekannt[1]; eigenartig ist jedoch, daß das ternäre Gemisch von Dibenzoylmethandimethylacetal, cis- und trans-β-Methoxychalkon, das vorgelegen haben muß, durch fraktionierte Destillation anscheinend überhaupt nicht getrennt werden kann.

Es liegt nahe, daran zu denken, daß die Fähigkeit, in stereoisomeren Modifikationen aufzutreten, mit der Acetalbildung zusammenhängt.

β-Methoxychalkon vom Schmp. 81°, das labile, bzw. das im thermischen Gleichgewicht zurücktretende der beiden Stereoisomeren, entsteht ausschließlich bei der Umsetzung von Dibenzoylmethan mit ätherischem Diazomethan. Mit Diazoäthan konnten C. Weygand und H. Hennig[2] früher nur die bei 78° schmelzende, stabile polymorphe Modifikation des β-Äthoxychalkons erhalten. Wir wiederholten diesen Versuch mehrfach, nachdem Diazoäthan durch die schöne Methode von D. Adamson und J. Kenner[3] jetzt weniger kostbar geworden ist, und bekamen bei der Aufarbeitung nun freiwillig stets zur metastabilen, polymorphen Modifikation des β-Äthoxychalkons vom Schmp. 63,5° erstarrende Produkte.

Das bedeutet an sich nichts Besonderes, es fragt sich nur, ob die Verätherung von Dibenzoylmethan mit Diazoalkanen als konfigurationsspezifisch anzusehen ist oder nicht; d. h., ob das β-Äthoxychalkon mit seinen polymorphen Modifikationen vom Schmp. 78, 74, 63,5, 43° zur selben sterischen Reihe gehört, wie das β-Methoxychalkon vom Schmp. 81°, und wie das höchst unbequeme β-Äthoxychalkon 81° untergebracht werden kann.

[1] Z. B. H. Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1148 (1904).
[2] Vgl. Anm. 3, S. 227.
[3] Journ. chem. Soc. London 1937, 1551.

Wir möchten glauben, daß die Diazoverätherung konfigurationsspezifisch sein könnte, schon deshalb, weil Dibenzoylmethan selbst wie die meisten Ketoenole zwar in polymorphen, nicht aber in isomeren Formen auftritt, und weil die Diazoverätherung von allen bekannten Austauschreaktionen eine der allermildesten ist.

Hierzu stimmt die enge morphologische Analogie[1]) des β-Methoxy- und β-Äthoxychalkons 81 bzw. 78°, was auch bei Debye-Scherrer-Aufnahmen zunächst qualitativ gut zum Ausdruck kommt. Der eine von uns (Weygand) wird demnächst auf diese merkwürdigen Kopplungen zwischen Äthylenstereoisomerie und Polymorphismus zurückkommen.

---

[1]) C. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 562 (1929).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Beiträge zur Äthylen-Stereoisomerie

III. Mitteilung:

Über die Hydrierungsgeschwindigkeiten von cis- und trans-Isomeren

Von **C. Weygand, A. Werner** und **W. Lanzendorf**

(Eingegangen am 11. September 1938)

Vor einiger Zeit haben C. Paal und Mitarbeiter[1]) Beobachtungen bei der katalytischen Hydrierung von cis-trans-Isomeren mitgeteilt, wonach in den untersuchten Fällen die labilen, als cis-Formen angesehenen Isomeren der Zimtsäure, Malein- und Fumarsäure, Ölsäure und Elaidinsäure sowie zahlreicher anderer Äthylencarbonsäuren erregten Wasserstoff schneller aufnehmen als die stabilen, vermutlichen trans-Formen.

Es fragte sich, ob aus diesen Beobachtungen eine zur Konfigurationsbestimmung bei Äthylenstereomeren brauchbare allgemeinere Regel abgeleitet werden könnte. Wir fanden indessen, daß dies leider nicht der Fall ist, indem bei dem 1,2′-Dibenzoyläthylen und seinen Homologen folgende Verhältnisse obwalten:

Das gelbe, stabile, vermutliche trans-Dibenzoyläthylen wird langsamer hydriert als das farblose, vermutliche cis-Isomere, ebenso ist das Verhältnis beim p, p′-Dimethyl- und beim p, p′-Di-n-butyl-Derivat. Bei einseitiger Substitution kehrt sich das Geschwindigkeitsverhältnis jedoch um, das gelbe p-Methyl- und das gelbe p-n-Butyl-dibenzoyläthylen nehmen beide schneller Wasserstoff auf als die farblosen Isomeren.

[1]) C. Paal u. H. Schiedewitz, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1221 (1927); **63**, 766 (1930); C. Paal, H. Schiedewitz u. K. Rauscher, ebenda **64**, 1521 (1931).

Es kann nach den Untersuchungen von C. Weygand und W. Lanzendorf[1]) kein Zweifel daran sein, daß die gelben, stabilen Dibenzoyläthylen-Homologen beider Reihen, der einfach und der doppelt substituierten, sterisch korrespondieren. Offenbar sind bei den wechselnden Hydriergeschwindigkeiten von Äthylenstereomeren nicht nur konfigurative, sondern auch konstitutive, insbesondere Symmetrieeinflüsse maßgebend.

Die Versuche wurden in der kürzlich von C. Weygand und A. Werner[2]) beschriebenen Apparatur zur quantitativen katalytischen Hydrierung ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Eisessig, als Kontakt Platin-schwarz aus Platinoxyd. Die Einwaagen waren bei den Isomerenpaaren stets die gleichen, ebenso die Katalysator- und Lösungsmittelmengen und natürlich die Temperatur. Nach Sättigung des Katalysators mit Wasserstoff wurde die Probe zugegeben und die Wasserstoffaufnahme mit der Stoppuhr verfolgt, während mit der Niveaubirne stets Atmosphärendruck eingehalten wurde.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Substanz	Einwaagen in mg		Zeit in Min.	Wasserstoff in ccm		Katalysator mg
	gelb	farblos		gelb	farblos	
Dibenzoyl-äthylene	24	25	5	0,90	3,10	3
			10	1,80	4,70	
			15	2,40	5,30	
p, p′-Dimethyl-Derivate	15,3	15,3	2	0,13	0,42	1
			5	0,64	1,43	
			10	1,16	1,97	
p, p′-Di-n-butyl-Derivate	15,2	15,1	2	0,25	0,32	1
			5	0,72	0,94	
			10	1,10	1,31	
p-Methyl-Derivate	15,0	15,0	2	0,48	0,06	1,1
			5	0,88	0,46	
			10	1,10	0,93	
p-n-Butyl-Derivate	15,0	15,0	2	0,34	0,13	1
			5	0,84	0,38	
			10	1,10	0,85	

Die Eisessigmenge betrug stets 3 ccm, die Temperatur 19°, in einigen Fällen 20°.

[1]) C. Weygand u. W. Lanzendorf, J. prakt. Chem. [2] **151**, 204 (1938).

[2]) C. Weygand u. A. Werner, J. prakt. Chem. [2] **149**, 330 (1937).

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — I. v. W. g. Zur Zeit gilt Preisliste 4. — Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany